

# Estudo Experimental e Teórico da Energética de Carbonitrilos Aromáticos

Inês Mendes da Rocha

Química

Departamento, de Química e Bioquímica

2013

## Orientador

Manuel Aníbal Varejão Ribeiro da Silva

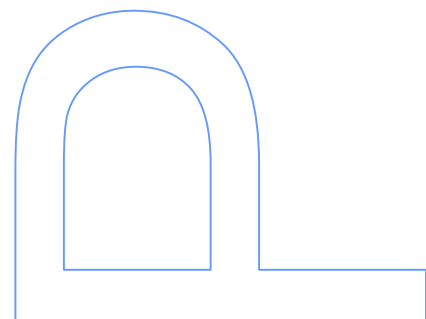
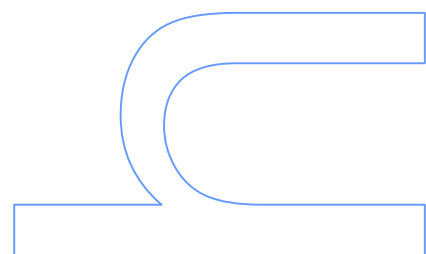
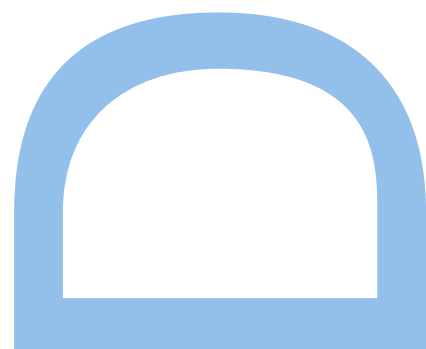
Professor Catedrático do Departamento de Química e Bioquímica

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Maria das Dores Melo da Cruz Ribeiro da Silva

Professora Associada do Departamento de Química e Bioquímica

Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.





*“Nothing in life is to be feared,  
it is only to be understood.”*

Marie Curie

*À minha mãe*

*Ao Professor Manuel Ribeiro da Silva*



# Resumo

O trabalho descrito nesta dissertação consiste no estudo termoquímico, experimental e computacional, de trinta derivados do benzonitrilo, dos quais vinte e quatro são halogenados e seis são não-halogenados.

As entalpias molares de formação padrão ( $p^\circ = 0.1$  MPa), no estado condensado, dos diferentes compostos foram derivadas a partir da respetiva energia mássica de combustão padrão, medida, experimentalmente, por técnicas de calorimetria de combustão. As entalpias molares de transição de fase padrão foram obtidas diretamente por microcalorimetria Calvet ou indiretamente, por aplicação da equação de Clausius-Clapeyron às pressões de vapor a diferentes temperaturas, medidas pela técnica de efusão de Knudsen.

Através dos parâmetros termoquímicos acima mencionados obtiveram-se os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a  $T = 298.15$  K, dos derivados do benzonitrilo. Com auxílio da química computacional, foi possível relacionar este parâmetro energético com as respetivas propriedades estruturais e eletrónicas dos compostos estudados, bem como a aromaticidade avaliada por diferentes metodologias.

Os parâmetros termodinâmicos obtidos experimentalmente por calorimetria diferencial de varrimento (DSC) e pelo método de efusão de Knudsen foram interpretados em termos de interações não-covalentes.

**Palavras-chave:** Termoquímica; Derivados do Benzonitrilo; Aromaticidade; Simetria; Efeitos Eletrónicos; Interações Não-Covalentes.



# Abstract

In this work is presented the experimental and computational thermochemical study of thirty benzonitrile derivatives, of which twenty four are halogenated and six are non-halogenated.

The standard molar enthalpies of formation ( $p^\circ = 0.1$  MPa), in the condensed phase, of the compounds were derived from the respective standard massic energy of combustion, measured by combustion calorimetric techniques. The standard molar enthalpies of phase transition were obtained directly by Calvet microcalorimetry or, indirectly, by the application of the Clausius-Clapeyron equation to the vapour pressures at different temperatures, measured by Knudsen effusion technique.

From the thermochemical parameters mentioned above, the standard molar enthalpy of formation, in the gaseous phase, at  $T = 298.15$  K, of each compound was derived, and, with the support of computational chemistry, related with the respective structural and electronic properties, as well as, with the aromaticity evaluated by different approaches.

The thermodynamic parameters, measured by differential scanning calorimetry (DSC) and by Knudsen effusion technique, were discussed in terms of non-covalent interactions.

**Keywords:** Thermochemistry; Benzonitrile Derivatives; Aromaticity; Symmetry; Electronic Effects; Non-Covalent Interactions.





# Agradecimentos

A realização do trabalho apresentado nesta dissertação só foi possível com a colaboração de algumas pessoas e a contribuição de instituições, das quais gostaria de agradecer.

Ao meu orientador, Professor Doutor Manuel A.V. Ribeiro da Silva, agradeço sinceramente o seu incansável apoio, dedicação, partilha e ensinamentos não só a nível científico, mas também a nível pessoal, até ao final do seu percurso. Por tudo isto, e muito mais, é para mim um orgulho ter feito parte do seu grupo de investigação e um privilégio ter sido sua aluna ao longo destes anos. A ele dedico este trabalho. Muito obrigada!

À Professora Doutora Maria das Dores M.C. Ribeiro da Silva, agradeço profundamente a oportunidade de aceitar-me como sua aluna de doutoramento na reta final deste trabalho. Agradeço a sua amizade, a sua honestidade e o seu incansável apoio e dedicação. A sua força de vontade é um grande exemplo para mim.

Ao Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto e ao Centro de Investigação em Química (CIQ) agradeço o apoio e as condições disponibilizadas para a execução deste trabalho.

À Fundação para a Ciência e a Tecnologia agradeço a concessão da bolsa de Doutoramento (SFRH/BD/61915/2009) e o apoio financeiro que permitiu a divulgação de parte deste trabalho em conferências científicas internacionais de relevo, perante os maiores especialistas desta área.

Ao Fundo Europeu Social é reconhecido o apoio financeiro ao Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto (PEst-C/QUI/UI0081/2011).

Ao Professor Doutor Manuel João Monte e ao Professor Doutor Luís Belchior Santos, agradeço os conhecimentos transmitidos e a total disponibilidade.

Ao Professor Doutor Álvaro Cimas, agradeço o apoio demonstrado na minha iniciação à química computacional.

À Doutora Ana Paula Carvalho expresso o meu agradecimento pela prontidão em disponibilizar o material necessário para a realização deste trabalho.

Agradeço ao senhor Carlos Torres pelo apoio técnico perante os pequenos percalços nos aparelhos utilizados neste trabalho.

A todos os outros docentes, investigadores e colegas do Departamento de Química e Bioquímica da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, em especial, ao Grupo Energética Molecular, Colóides e Biointerfaces demonstro a minha gratidão perante o carinho e a disponibilidade demonstrada para me apoiar sempre que foi necessário. Um obrigado especial à Ana Rita Figueira, Carlos Lima e Piotr Stzerner.

Ao Tiago Galvão, agradeço profundamente todo o carinho e apoio incondicional demonstrados ao longo destes anos. É um privilégio ter um amigo como tu, que me acompanhou ombro a ombro durante estes nove anos. Toda a partilha de ideias e momentos fizeram-nos crescer um pouco. Obrigado por tudo!

À Juliana Oliveira, Joana Reis, Sílvia Maia e Tiago Silva agradeço todos os momentos de boa disposição e amizade demonstrada nos momentos tão sábios e refrescantes como os almoços e lanches ao longo deste ano.

A todos os meus amigos que acompanharam indiretamente o desenvolvimento deste trabalho, um grande obrigado. À Dalila Teixeira, Cristiana Ferreira e Delfina Barros agradeço todos os momentos de partilha ao longo destes anos, o apoio e a amizade. Sempre como uma barra de ferro.

À D. Isabel Galvão, Sr. Luís Galvão e Fernando Gonçalves, agradeço todo o apoio, partilha e encorajamento nas alturas menos fáceis. Muito obrigada.

Por fim, agradeço as três pessoas mais importantes da minha vida. Ao meu avô Alberto, agradeço todos os sábios conselhos. À Lúcia Mendes, agradeço todo o carinho demonstrado ao longo da minha vida.

Agradeço profundamente à minha mãe. Desde de cedo, contigo aprendi que nem tudo na vida é fácil. Contigo aprendi a lutar por um objetivo e a seguir em frente, mesmo nas alturas da vida mais adversas. Obrigada por sempre acreditares em mim e por me amares. Esta tese é para ti, mãe.

# Índice Geral

Resumo	V
Abstract	VII
Agradecimentos	IX
Índice Geral	XI
Índice de Tabelas	XVII
Índice de Figuras	XXVII
Abreviaturas e Símbolos	XXXIII
<b>1. Introdução</b>	<b>3</b>
1.1. Breve introdução histórica dos nitrilos	3
1.2. O Benzonitrilo	5
1.2.1. Estrutura molecular do benzonitrilo	5
1.2.2. Momento dipolar de derivados do benzonitrilo	8
1.2.3. Efeitos eletrónicos do benzonitrilo	11
1.3. A Termoquímica	13
1.3.1. Aplicação dos parâmetros termoquímicos	15
1.3.2. Avaliação da estabilidade entálpica	16
1.3.2.1. Reação de hidrogenação	17
1.3.2.2. Reação Isodésmica	18
1.3.3. Aromaticidade	19
1.3.4. Simetria Molecular e Rotação Interna dos Grupos Funcionais.	20
1.4. Âmbito do trabalho	21
Referências	23
<b>2. Caracterização e purificação dos compostos.</b>	<b>27</b>
2.1. Compostos estudados.	29
2.2. Purificação dos compostos estudados.	33
2.3. Caracterização físico-química.	40
2.4. Substâncias de referência utilizadas.	40
Referências	41
<b>3. Calorimetria de combustão</b>	<b>43</b>
3.1. Fundamentos teóricos da calorimetria de combustão.	45
3.1.1. Sistema calorimétrico de calorimetria de combustão.	46
3.1.2. Variação da temperatura num ensaio calorimétrico	47
3.1.2.1. A curva típica $T = f(t)$	48
3.1.3. Calibração do sistema calorimétrico	52
3.1.3.1. Calibração química do sistema calorimétrico.	53
3.1.3.2. Equivalente energético do sistema calorimétrico, determinado por calibração química	54

3.1.4.	Substâncias teste	57
3.1.5.	Auxiliares de combustão	58
3.1.6.	Energia mássica de combustão padrão	58
3.1.7.	Entalpia molar de formação padrão, no estado condensado	61
3.1.8.	Intervalo de incerteza	63
3.2.	Combustão de compostos não-halogenados	64
3.2.1.	Caracterização do estado inicial e final em calorimetria de combustão em bomba estática	65
3.2.2.	Sistema calorimétrico de combustão em bomba estática	67
3.3.	Combustão de compostos halogenados	69
3.3.1.	Caracterização do estado inicial e final em calorimetria de combustão em bomba rotativa	70
3.3.2.	Sistema calorimétrico de combustão em bomba rotativa	75
3.3.2.1.	Sistema calorimétrico NPL	75
3.3.2.2.	Sistema calorimétrico de LUND	78
3.4.	Resultados experimentais	80
3.4.1.	Compostos halogenados	80
3.4.1.1.	Compostos orgânicos fluorados	80
3.4.1.2.	Compostos orgânicos clorados	92
3.4.1.3.	Compostos orgânicos bromados	104
3.4.1.4.	Compostos orgânicos iodados	108
3.4.2.	Compostos não-halogenados	113
3.4.2.1.	Isómeros do dinitrobenzonitrilo	113
3.4.2.2.	Isómeros do diidroxibenzonitrilo	114
	Referências	118
<b>4.</b>	<b>Método de efusão de Knudsen</b>	<b>125</b>
4.1.	Métodos indiretos de determinação da entalpia de sublimação.	127
4.2.	Cálculo das propriedades termodinâmicas a partir das pressões de vapor	128
4.2.1.	Equação de Clausius-Clapeyron	128
4.3.	Parâmetros termodinâmicos de sublimação padrão	131
4.3.1.	Entalpia molar de sublimação padrão	131
4.3.2.	Entropia molar de sublimação padrão	135
4.3.3.	Energia de Gibbs molar de sublimação padrão	136
4.3.4.	Pressão de Vapor à temperatura de referência	136
4.4.	Método de efusão de Knudsen	137
4.4.1.	Aplicação do método às condições reais	138
4.4.1.1.	Orifício de efusão	138
4.4.1.2.	Regime de fluxo molecular	140
4.4.1.3.	Condensação das moléculas no estado gasoso	141
4.4.1.4.	Difusão superficial	141
4.4.1.5.	Associação de moléculas no estado gasoso	141
4.5.	Descrição dos aparelhos de efusão de Knudsen	142

4.4.1.	Aparelho de efusão de Knudsen de três células	142
4.4.1.1.	Sistema de vácuo	142
4.4.1.2.	Linha de vidro	143
4.4.1.3.	Células de efusão	144
4.4.1.4.	Banho termostatizado	145
4.4.2.	Aparelho de efusão de Knudsen de nove células.	146
4.4.2.1.	Sistema de vácuo	146
4.4.2.2.	Linha de vidro	147
4.4.2.3.	Células de efusão	147
4.4.2.4.	Fornos	148
4.6.	Resultados experimentais	149
4.6.1.	Compostos halogenados	149
4.6.1.1.	Compostos orgânicos fluorados	149
4.6.1.2.	Compostos orgânicos clorados	149
4.6.1.3.	Compostos orgânicos bromados	155
4.6.1.4.	Compostos orgânicos iodados	157
4.6.2.	Compostos não halogenados	160
4.6.2.1.	Isómeros do dinitrobenzonitrilo	160
4.6.2.2.	Isómeros do diidroxibenzonitrilo	163
	Referências	166
<b>5.</b>	<b>Microcalorimetria Calvet de altas temperaturas</b>	<b>167</b>
5.1	Métodos diretos de determinação da entalpia molar de transição de fase	169
5.2	Microcalorimetria Calvet de altas temperaturas	170
5.2.1.	Calorímetro de fluxo de calor	171
5.2.2.	Calibração do microcalorímetro Calvet	173
5.2.3.	Entalpia molar de transição de fase padrão	175
5.2.4.	Intervalo de incerteza	176
5.3.	Descrição do microcalorímetro Calvet de altas temperaturas	177
5.3.1.	Sistema de vácuo	177
5.3.2.	Linha de vidro	178
5.3.3.	Bloco metálico	178
5.4.	Resultados experimentais	179
5.4.1.	Calibração	179
5.4.2.	Entalpias molares de sublimação ou vaporização padrão	181
	Referências	185
<b>6.</b>	<b>Calorimetria diferencial de varrimento</b>	<b>187</b>
6.1.	Métodos calorimétricos diferenciais	189
6.2.	Termograma típico num calorímetro diferencial de varrimento	191
6.3.	Calibração do calorímetro diferencial de varrimento	195

6.3.1.	Calibração da energia	195
6.3.2.	Calibração da escala de temperatura	195
6.4.	Parâmetros termodinâmicos de fusão padrão	196
6.4.1.	Entalpia molar de fusão padrão	198
6.4.3.	Intervalo de incerteza	198
6.5.	Descrição do calorímetro diferencial de varrimento	199
6.6.	Resultados experimentais	199
6.6.1.	Calibração	199
6.6.2.	Compostos halogenados	202
6.6.2.1.	Compostos orgânicos clorados	202
6.6.2.2.	Compostos orgânicos bromados	204
6.6.2.3.	Compostos orgânicos iodados	205
6.6.3.	Compostos não halogenados	206
6.6.3.1.	Isómeros do dinitrobenzonitrilo	206
6.6.3.2.	Isómeros do diidroxibenzonitrilo	208
	Referências	209
<b>7.</b>	<b>Química computacional</b>	<b>211</b>
7.1.	Equação de Schrödinger	213
7.2.	Aproximações aplicadas na resolução da equação de Schrödinger	214
7.2.1.	Aproximação de Born-Oppernheimer	214
7.2.2.	Efeitos relativísticos	214
7.2.3.	Aproximação LCAO	215
7.3.	Conjuntos de funções de base	215
7.4.	Métodos <i>ab initio</i>	217
7.4.1.	Hartree-Fock	217
7.4.2.	Métodos pós-Hartree-Fock	218
7.4.2.1.	Teoria de perturbação de Møller-Plesset	218
7.4.2.2.	Teoria dos conjuntos acoplados	219
7.5.	Teoria do funcional de densidade	220
7.6.	Métodos compósitos	220
7.7.	Resultados experimentais	220
7.7.1.	Previsão de Entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso.	220
7.7.2.	Aromaticidade.	225
7.7.2.1.	Desvios químicos independentes dos núcleos, NICS	225
7.7.2.2.	Modelo de Aromaticidade baseado no Oscilador Harmónico, HOMA	226
7.7.2.3.	Índices de aromaticidade baseados densidade eletrónica molecular	228
7.7.3.	Análise das Orbitais Naturais de Ligação, NBO	231
7.7.4.	Correção <i>Counterpoise</i> .	235
7.7.5.	Barreira rotacional dos grupos nitro e hidroxilo.	236

Referências	241
<b>8. Análise e interpretação dos resultados</b>	<b>245</b>
8.1. Derivados Monohalogenados do Benzonitrilo	247
8.1.1. Entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso	247
8.1.2. Efeito da electronegatividade do átomo de halogéneo na estabilidade entálpica	251
8.1.3. Análise das Orbitais Naturais de Ligação, NBO.	255
8.1.4. Aromaticidade	256
8.1.4.1. Desvios químicos independentes dos núcleos, NICS	256
8.1.4.2. Modelo de Aromaticidade baseado no Oscilador Harmónico, HOMA	261
8.1.4.3. Índices de aromaticidade baseados na densidade eletrónica molecular	262
8.1.5. Interações intermoleculares nos isómeros monohalogenados do benzonitrilo.	266
8.1.5.1. Isómeros fluorados do benzonitrilo	266
8.1.5.2. Isómeros clorados do benzonitrilo	271
8.1.5.3. Isómeros bromados do benzonitrilo	275
8.1.5.4. Isómeros iodados do benzonitrilo	276
8.1.5.5. Comentários finais	277
8.1.6. Entropia e simetria dos isómeros monohalogenados.	278
8.1.6.1. Isómeros fluorados do benzonitrilo	278
8.1.6.2. Isómeros clorados do benzonitrilo	279
8.1.6.3. Isómeros bromados do benzonitrilo	280
8.1.6.4. Isómeros iodados do benzonitrilo	280
8.2. Derivados dihalogenados do Benzonitrilo	281
8.2.1. Entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso	281
8.2.1.1. Compostos difluorados	282
8.2.1.2. Compostos diclorados	284
8.2.1.3. Comentários finais	288
8.2.2. Aromaticidade	291
8.2.2.1. Desvios químicos independentes dos núcleos, NICS	291
8.2.2.2. Modelo de Aromaticidade baseado no Oscilador Harmónico, HOMA	293
8.2.2.3. Índices de aromaticidade baseados na densidade eletrónica molecular	294
8.2.3. Entropia e simetria dos isómeros 2,6-diclorobenzonitrilo e 3,5-diclorobenzonitrilo	296
8.3. Isómeros do Dinitrobenzonitrilo	297
8.3.1. Entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso	297
8.3.2. Aromaticidade	300
8.3.3. Interações intramoleculares $\text{NO}_2 \cdots \text{NO}_2$ e $\text{CN} \cdots \text{NO}_2$ , no estado gasoso, avaliadas pela teoria de Bader.	301
8.3.4. Interações intermoleculares dos isómeros do dinitrobenzonitrilo.	302

8.3.5.	Influência das rotações internas do grupo nitro na entropia de sublimação.	304
8.4.	Isómeros do Diidroxibenzonitrilo	306
8.4.1.	Entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso	306
8.4.2.	Interações intermoleculares dos isómeros do diidroxibenzonitrilo.	310
8.4.3.	Influência das rotações internas do grupo hidroxilo na entropia de sublimação.	311
	Referências	312
<b>9.</b>	<b>Conclusão</b>	<b>317</b>
	<b>Anexos</b>	<b>321</b>
	Anexo I – Entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso	323
	Anexo II – Unidades	325



# Índice de Tabelas

<b>Tabela 1.1.</b>	Comprimentos de onda das bandas observadas nos espectros UV-Vis de derivados substituídos do benzonitrilo e do nitrobenzeno.	7
<b>Tabela 1.2.</b>	Estrutura do benzonitrilo, no estado gasoso, determinada experimentalmente por espectroscopia de micro-ondas.	8
<b>Tabela 1.3.</b>	Momentos dipolares das estruturas moleculares RX.	8
<b>Tabela 1.4.</b>	Momentos dipolares medidos e calculados de derivados da anilina.	9
<b>Tabela 1.5.</b>	Diferença entre os desvios químicos do $^{13}\text{C}$ RMN do benzonitrilo e do benzeno.	12
<b>Tabela 1.6.</b>	Parâmetros de Hammett de alguns substituintes.	12
<b>Tabela 2.1.</b>	Caraterísticas e origem dos derivados do benzonitrilo estudados.	29
<b>Tabela 2.2.</b>	Detalhes da purificação dos compostos estudados e respetivos graus de pureza.	34
<b>Tabela 2.3.</b>	Características físico-químicas dos derivados do benzonitrilo estudados.	37
<b>Tabela 2.4.</b>	Concentrações, em $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , das soluções diluídas, à temperatura de 298 K, para isómeros monohalogenados do benzonitrilo.	40
<b>Tabela 2.5.</b>	Caraterísticas e origem das substâncias de referência utilizadas	40
<b>Tabela 3.1.</b>	Principais contribuições energéticas para os termos corretivos de Washburn	59
<b>Tabela 3.2.</b>	Entalpias molares de formação padrão ( $p^{\circ} = 0.1\text{MPa}$ ), a $T = 298.15\text{ K}$ , das espécies intervenientes na reação de combustão de compostos contendo C, H, N, O e átomos de halogénio.	63
<b>Tabela 3.3.</b>	Proporções relativas às espécies halogenadas formadas após a combustão dos respetivos compostos.	69
<b>Tabela 3.4.</b>	Experiências de confirmação do equivalente energético do sistema calorimétrico de bomba rotativa de LUND	80
<b>Tabela 3.5.</b>	Energias e entalpias de combustão, e entalpias molares de formação padrão ( $p^{\circ} = 0.1\text{ MPa}$ ), no estado condensado, a $T = 298.15\text{ K}$ , dos derivados fluorados estudados.	82
<b>Tabela 3.6.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^{\circ} = 0.1\text{ MPa}$ ) do 2-fluorobenzonitrilo, a $T = 298.15\text{ K}$ .	83

<b>Tabela 3.7.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 3-fluorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	84
<b>Tabela 3.8.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 4-fluorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	85
<b>Tabela 3.9.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 2,3-difluorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	86
<b>Tabela 3.10.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 2,4-difluorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	87
<b>Tabela 3.11.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 2,5-difluorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	88
<b>Tabela 3.12.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 2,6-difluorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	89
<b>Tabela 3.13.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 3,4-difluorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	90
<b>Tabela 3.14.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 3,5-difluorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	91
<b>Tabela 3.15.</b>	Energias e entalpias de combustão, e entalpias molares de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), no estado condensado, a $T = 298.15$ K, dos derivados clorados estudados.	93
<b>Tabela 3.16.</b>	Equivalente energético do sistema calorimétrico de bomba rotativa NPL.	94
<b>Tabela 3.17.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 2-clorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	95
<b>Tabela 3.18.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 3-clorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	96
<b>Tabela 3.19.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 4-clorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	97
<b>Tabela 3.20.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 2,3-diclorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	98
<b>Tabela 3.21.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 2,4-diclorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	99
<b>Tabela 3.22.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 2,5-diclorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	100
<b>Tabela 3.23.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 2,6-diclorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	101
<b>Tabela 3.24.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 3,4-diclorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	102

<b>Tabela 3.25.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 3,5-diclorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K	103
<b>Tabela 3.26.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 2-bromobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	105
<b>Tabela 3.27.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 3-bromobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	106
<b>Tabela 3.28.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 4-bromobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	107
<b>Tabela 3.29.</b>	Energias e entalpias de combustão, e entalpias molares de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), no estado condensado, a $T = 298.15$ K, dos derivados bromados estudados.	108
<b>Tabela 3.30.</b>	Equivalente energético do sistema calorimétrico de bomba rotativa LUND para compostos iodados.	109
<b>Tabela 3.31.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 2-iodobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K	110
<b>Tabela 3.32.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 3-iodobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K	111
<b>Tabela 3.33.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 4-iodobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K	112
<b>Tabela 3.34.</b>	Energias e entalpias de combustão, e entalpias molares de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), no estado condensado, a $T = 298.15$ K, dos derivados iodados estudados.	113
<b>Tabela 3.35.</b>	Experiências de confirmação do equivalente energético do sistema calorimétrico de bomba estática	113
<b>Tabela 3.36.</b>	Energias e entalpias de combustão, e entalpias molares de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), no estado condensado, a $T = 298.15$ K, dos isómeros do dinitrobenzonitrilo.	114
<b>Tabela 3.37.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 2,4-dinitrobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K	115
<b>Tabela 3.38.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 3,4-dinitrobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K	116
<b>Tabela 3.39.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 3,5-dinitrobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K	117
<b>Tabela 3.40.</b>	Energias e entalpias de combustão, e entalpias molares de formação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa), no estado condensado, a $T = 298.15$ K, dos isómeros do diidroxibenzonitrilo	118
<b>Tabela 3.41.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 3,4-diidroxibenzonitrilo, a $T = 298.15$ K	119

<b>Tabela 3.42.</b>	Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) do 3,5-diidroxibenzonitrilo a $T = 298.15$ K	120
<b>Tabela 4.1</b>	Métodos experimentais indiretos para a determinação de pressões de vapor	127
<b>Tabela 4.2.</b>	Parâmetros de grupo de Dolmalski e Hearing usados na estimativa das capacidades caloríficas molares padrão dos derivados do benzonitrilo.	134
<b>Tabela 4.3.</b>	Tipos de fluxo de moléculas, no estado gasoso	140
<b>Tabela 4.4.</b>	Áreas e fatores de Clausing dos orifícios das células do aparelho de efusão de Knudsen de três células.	145
<b>Tabela 4.5.</b>	Áreas e fatores de Clausing dos orifícios das células do aparelho de efusão de Knudsen de nove células.	148
<b>Tabela 4.6.</b>	Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen dos isómeros clorados do benzonitrilo.	150
<b>Tabela 4.7.</b>	Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, $\ln(p/\text{Pa}) = a - b \cdot (K/T)$ para os isómeros clorados do benzonitrilo.	152
<b>Tabela 4.8.</b>	Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) e pressões de vapor, a $T = 298.15$ K, dos compostos clorados.	155
<b>Tabela 4.9.</b>	Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen dos isómeros bromados do benzonitrilo.	155
<b>Tabela 4.10.</b>	Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, $\ln(p/\text{Pa}) = a - b \cdot (K/T)$ para os isómeros bromados do benzonitrilo.	156
<b>Tabela 4.11.</b>	Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) e pressões de vapor, a $T = 298.15$ K, dos compostos bromados.	157
<b>Tabela 4.12.</b>	Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen dos isómeros iodados do benzonitrilo.	158
<b>Tabela 4.13.</b>	Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, $\ln(p/\text{Pa}) = a - b \cdot (K/T)$ para os isómeros iodados do benzonitrilo.	159
<b>Tabela 4.14.</b>	Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^0 = 0.1$ MPa) e pressões de vapor, a $T = 298.15$ K, dos compostos iodados.	160
<b>Tabela 4.15.</b>	Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen dos isómeros do dinitrobenzonitrilo.	160
<b>Tabela 4.16.</b>	Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, $\ln(p/\text{Pa}) = a - b \cdot (K/T)$ para os isómeros do dinitrobenzonitrilo.	162
<b>Tabela 4.17.</b>	Capacidades caloríficas molares padrão, no estado gasoso, estimadas computacionalmente, e respetiva variação das capacidades caloríficas molares de sublimação padrão para os	163

isómeros do dinitrobenzonitrilo.

<b>Tabela 4.18.</b>	Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^{\circ} = 0.1$ MPa) e pressões de vapor, a $T = 298.15$ K, dos isómeros do dinitrobenzonitrilo.	163
<b>Tabela 4.19.</b>	Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen dos isómeros do diidroxibenzonitrilo.	164
<b>Tabela 4.20.</b>	Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron, $\ln(p/\text{Pa}) = a - b \cdot (K/T)$ para os isómeros do diidroxibenzonitrilo.	165
<b>Tabela 4.21.</b>	Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^{\circ} = 0.1$ MPa) e pressões de vapor, a $T = 298.15$ K, dos isómeros do diidroxibenzonitrilo.	165
<b>Tabela 5.1</b>	Métodos diretos experimentais para determinação da entalpia de transição de fase	169
<b>Tabela 5.2.</b>	Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T = 340$ K, determinada por vaporização do <i>n</i> -undecano (Setembro de 2009).	180
<b>Tabela 5.3.</b>	Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T = 339$ K, determinada por vaporização do <i>n</i> -undecano (Dezembro de 2009).	180
<b>Tabela 5.4.</b>	Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T = 319$ K, determinada por sublimação do naftaleno (Dezembro de 2009).	181
<b>Tabela 5.5.</b>	Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a $T = 339$ K, determinada por sublimação do naftaleno (Dezembro de 2009).	181
<b>Tabela 5.6.</b>	Entalpia molar de vaporização padrão do 2-fluorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K	182
<b>Tabela 5.7.</b>	Entalpia molar de vaporização padrão do 3-fluorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K	182
<b>Tabela 5.8.</b>	Entalpia molar de sublimação padrão do 4-fluorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	182
<b>Tabela 5.9.</b>	Entalpia molar de vaporização padrão do 2,3-difluorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K	183
<b>Tabela 5.10.</b>	Entalpia molar de sublimação padrão do 2,4-difluorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K	183
<b>Tabela 5.11.</b>	Entalpia molar de sublimação padrão do 2,5-difluorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	183
<b>Tabela 5.12.</b>	Entalpia molar de sublimação padrão do 2,6-difluorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	183
<b>Tabela 5.13.</b>	Entalpia molar de sublimação padrão do 3,4-difluorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	184

<b>Tabela 5.14.</b>	Entalpia molar de sublimação padrão do 3,5-difluorobenzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	184
<b>Tabela 5.15.</b>	Entalpias molares de sublimação/vaporização padrão ( $p^\circ = 0.1$ MPa) dos derivados fluorados do benzonitrilo, a $T = 298.15$ K.	184
<b>Tabela 6.1</b>	Parâmetros de grupo de Dolmalski e Hearing para a estimativa das capacidades caloríficas molares padrão, , dos derivados do benzonitrilo.	198
<b>Tabela 6.2.</b>	Resultados da calibração da escala de temperatura do calorímetro Setaram DSC 141.	200
<b>Tabela 6.3.</b>	Calibração da energia no calorímetro Setaram DSC 141.	201
<b>Tabela 6.4.</b>	Resultados experimentais de DSC dos isómeros monoclorados do benzonitrilo.	202
<b>Tabela 6.5.</b>	Entalpias molares de fusão padrão ( $p^\circ = 0.1$ MPa), à temperatura de fusão, e a $T = 298.15$ K, dos isómeros monoclorados do benzonitrilo.	203
<b>Tabela 6.6.</b>	Resultados experimentais dos isómeros monobromados do benzonitrilo, em DSC.	204
<b>Tabela 6.7.</b>	Entalpias molares de fusão padrão ( $p^\circ = 0.1$ MPa), à temperatura de fusão, e a $T = 298.15$ K, dos isómeros monobromados do benzonitrilo.	205
<b>Tabela 6.8.</b>	Resultados experimentais dos isómeros monoiodados do benzonitrilo, em DSC.	205
<b>Tabela 6.9.</b>	Entalpias molares de fusão padrão ( $p^\circ = 0.1$ MPa), à temperatura de fusão, e a $T = 298.15$ K, dos isómeros monoiodados do benzonitrilo.	206
<b>Tabela 6.10.</b>	Resultados experimentais de DSC dos isómeros de dinitrobenzonitrilo.	207
<b>Tabela 6.11.</b>	Entalpias molares de fusão padrão ( $p^\circ = 0.1$ MPa), à temperatura de fusão, e a $T = 298.15$ K, dos isómeros do dinitrobenzonitrilo.	208
<b>Tabela 6.12.</b>	Resultados experimentais de DSC dos isómeros do diidroxibenzonitrilo.	208
<b>Tabela 6.13.</b>	Entalpias molares de fusão padrão ( $p^\circ = 0.1$ MPa), à temperatura de fusão, e a $T = 298.15$ K, dos isómeros de didroxibenzonitrilo.	209
<b>Tabela 7.1</b>	Componentes dos cálculos de G3 e G3MP2B3.	221
<b>Tabela 7.2.</b>	Entalpias, no estado gasoso, para os derivados fluorados do benzonitrilo, calculadas computacionalmente utilizando os métodos G3MP2B3 e MP2/cc-pVTZ.	222
<b>Tabela 7.3.</b>	Entalpias, no estado gasoso, para os derivados clorados do benzonitrilo, calculadas computacionalmente utilizando os	222

métodos G3MP2B3, B3LYP/6-311++G(2d,2p) e MP2/cc-pVTZ.

<b>Tabela 7.4.</b>	Entalpias, no estado gasoso, para os derivados bromados do benzonitrilo, calculadas computacionalmente utilizando os métodos B3LYP/6-311++, B3LYP/6-311++G(2d,2p) e MP2/cc-pVTZ.	223
<b>Tabela 7.5.</b>	Entalpias, no estado gasoso, para os derivados iodados do benzonitrilo, calculadas computacionalmente utilizando os métodos HF/ 6-31G(d):SBKJ-VDZ, B3LYP/6-31G(d): SBKJ-VDZ e MP2/6-31G(d): SBKJ-VDZ.	223
<b>Tabela 7.6.</b>	Entalpias, no estado gasoso, para os derivados iodados do benzonitrilo, calculadas computacionalmente utilizando os métodos HF/ 6-31G(d):SBKJ-VDZ, B3LYP/6-31G(d): SBKJ-VDZ e MP2/6-31G(d): SBKJ-VDZ.	223
<b>Tabela 7.7.</b>	Entalpias, no estado gasoso, para os derivados iodados do benzonitrilo, calculadas computacionalmente utilizando os métodos B3LYP/6-311G(d,p) e MP2/6-311G(d,p).	224
<b>Tabela 7.8.</b>	Entalpias, no estado gasoso, para os isómeros do dinitrobenzonitrilo estudados, calculadas computacionalmente utilizando os métodos G3, G3MP2B3 e MP2/6-31+G(d,p).	224
<b>Tabela 7.9.</b>	Entalpias, no estado gasoso, para os isómeros do diidroxibenzonitrilo estudados, calculadas computacionalmente utilizando os métodos G3MP2B3 e MP2/6-31+G(d,p).	225
<b>Tabela 7.10.</b>	Índice de deslocalização eletrónica entre o átomo A e B, $\delta$ (A,B), no anel benzénico dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo.	229
<b>Tabela 7.11.</b>	Índice de deslocalização eletrónica entre o átomo A e B, $\delta$ (A,B), no anel benzénico dos isómeros difluoro e dicloro dos do benzonitrilo.	230
<b>Tabela 7.12.</b>	Energias de interação de perturbação de segunda ordem associadas às ligações sigma dos isómeros monofluorados e monoclorados do benzonitrilo.	232
<b>Tabela 7.13.</b>	Energias de interação de perturbação de segunda ordem associadas às ligações sigma dos isómeros monobromados e monoiodados do benzonitrilo.	233
<b>Tabela 7.14.</b>	Energias de interação de perturbação de segunda ordem associadas às interações dos pares de eletrões não-partilhados dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo.	234
<b>Tabela 7.15.</b>	Energias eletrónicas usadas no cálculo de energias de dimerização dos isómeros 2,6-dinitrobenzonitrilo e 3,5-dinitrobenzonitrilo.	236
<b>Tabela 7.16.</b>	Energias eletrónicas resultantes da rotação interna do grupo nitro do nitrobenzeno.	236

<b>Tabela 7.17.</b>	Energias eletrónicas resultantes da rotação interna do grupo nitro do 2-nitrobenzonitrilo.	237
<b>Tabela 7.18.</b>	Energias eletrónicas resultantes da rotação interna do grupo nitro do 1,2-dinitrobenzeno.	238
<b>Tabela 7.19.</b>	Energias eletrónicas resultantes da rotação interna do grupo hidroxilo do fenol.	239
<b>Tabela 7.20.</b>	Energias eletrónicas resultantes da rotação interna do grupo hidroxilo do 1,2-dihidroxibenzeno.	240
<b>Tabela 8.1</b>	Entalpias molares de formação padrão ( $p^\circ = 0.1$ MPa), a $T = 298.15$ K, dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo.	247
<b>Tabela 8.2.</b>	Entalpia de interação entre o átomo de halogéneo e o grupo ciano, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, determinada experimental e computacionalmente, dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo	249
<b>Tabela 8.3.</b>	Constantes de Hammett $\sigma_{\text{meta}}$ e $\sigma_{\text{para}}$ de alguns substituintes	253
<b>Tabela 8.4.</b>	Valores dos efeitos indutivo, EI, e mesomérico, EM, dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo.	256
<b>Tabela 8.5.</b>	Desvios químicos independentes dos núcleos (NICS) dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo, medidos no centro geométrico (0 Å) e um Å acima do centro (1 Å) do anel benzénico.	257
<b>Tabela 8.6.</b>	Aromaticidade dos complexos heptafulveno-halogénio avaliada pelo método NICS.	258
<b>Tabela 8.7.</b>	Valores de HOMA e os respetivos termos EN e GEO calculados para os isómeros monohalogenados do benzonitrilo.	261
<b>Tabela 8.8.</b>	Aromaticidade avaliada por ATI e PDI e interação HOMO-LUMO dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo.	262
<b>Tabela 8.9.</b>	Comprimentos de onda das bandas de absorção UV-Vis dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo, em solução de diclorometano.	265
<b>Tabela 8.10.</b>	Comprimentos de onda das bandas de absorção UV-Vis do isómero 4-iodobenzonitrilo, medido em diferentes solventes.	266
<b>Tabela 8.11.</b>	Entalpias molares de transição de fase padrão, entropias molares de transição de fase padrão e energias molares de Gibbs padrão, a $T = 298.15$ K, dos isómeros do fluorobenzonitrilo.	269
<b>Tabela 8.12.</b>	Distâncias das ligações intermoleculares $\text{CN}\cdots\text{Cl}$ nos isómeros 2-clorobenzonitrilo e 4-clorobenzonitrilo.	274



<b>Tabela 8.13.</b>	Energias de interação relativas a X, Y =H, $E_{\text{int}}^{\text{rel}}$ , estimadas por CCSD(T)/AVTZ, para os dímeros em <i>sandwich</i> $p\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}\cdots p\text{-C}_6\text{H}_5\text{Y}$ .	274
<b>Tabela 8.14.</b>	Relação entre a distância da interação intermolecular $\text{CN}\cdots\text{X}$ e a entalpia molar de sublimação padrão do 4-halobenzonitrilo.	278
<b>Tabela 8.15.</b>	Entalpias molares de formação padrão ( $p^\circ = 0.1$ MPa), a $T = 298.15$ K, dos isómeros difluorados do benzonitrilo.	281
<b>Tabela 8.16.</b>	Entalpias de interação entre os substituintes dos isómeros de difluorobenzonitrilo, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, determinadas experimental e computacionalmente, dos isómeros difluorados do benzonitrilo.	282
<b>Tabela 8.17.</b>	Entalpias molares de formação padrão ( $p^\circ = 0.1$ MPa), a $T = 298.15$ K, dos isómeros diclorados do benzonitrilo estudados.	284
<b>Tabela 8.18.</b>	Entalpias de interação entre substituintes dos isómeros de diclorobenzonitrilo, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, determinadas experimental e computacionalmente, dos isómeros diclorados do benzonitrilo.	286
<b>Tabela 8.19.</b>	Entalpias de reação, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K dos isómeros 2,6-difluoroanilina e 3,4-difluoroanilina.	289
<b>Tabela 8.20.</b>	Entalpias de reação, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K dos isómeros diclorados da anilina e do nitrobenzeno.	290
<b>Tabela 8.21.</b>	Desvios químicos independentes dos núcleos (NICS) dos isómeros difluorados do benzonitrilo, medidos no centro geométrico (0 Å) e um Å acima do plano (1 Å) do anel benzênico.	291
<b>Tabela 8.22.</b>	Desvios químicos de núcleos independentes (NICS) dos isómeros diclorados do benzonitrilo, medidos no centro geométrico (0 Å) e um Å acima do centro (1 Å) do anel benzênico.	292
<b>Tabela 8.23.</b>	Valores de HOMA e os respetivos termos EN e GEO calculados para os isómeros difluorados do benzonitrilo.	293
<b>Tabela 8.24.</b>	Valores de HOMA e os respetivos termos EN e GEO calculados para os isómeros diclorados do benzonitrilo.	294
<b>Tabela 8.25.</b>	Aromaticidade avaliada por ATI e PDI dos isómeros difluorados do benzonitrilo.	294
<b>Tabela 8.26.</b>	Aromaticidade avaliada por ATI e PDI dos isómeros diclorados do benzonitrilo.	295
<b>Tabela 8.27.</b>	Entalpias molares de formação padrão ( $p^\circ = 0.1$ MPa), a $T = 298.15$ K, dos isómeros dinitrobenzonitrilo estudados.	298
<b>Tabela 8.28.</b>	Entalpias de interação entre os grupo nitro e o grupo ciano, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K, determinadas experimental e computacionalmente, dos isómeros dinitrados do benzonitrilo.	299

<b>Tabela 8.29.</b>	Desvios químicos de núcleos independentes (NICS) dos isómeros dinitrados do benzonitrilo, medidos no centro geométrico (0 Å) e um Å acima do centro (1 Å) do anel benzénico.	300
<b>Tabela 8.30.</b>	Índices de aromaticidade baseados na densidade eletrónica molecular (PDI e ATI), nas correntes magnéticas (NICS) e na geometria dos isómeros dinitrado estudados neste trabalho (HOMA).	301
<b>Tabela 8.31.</b>	Entalpias molares de formação padrão ( $p^\circ = 0.1$ MPa), a $T = 298.15$ K, dos isómeros do diidroxibenzonitrilo estudados.	306
<b>Tabela 8.32.</b>	Entalpias de interação entre os grupo hidroxilo e o grupo ciano, no estado gasoso a $T = 298.15$ K, determinadas experimental e computacionalmente, dos isómeros diidroxibenzonitrilo.	307
<b>Tabela AI.1.</b>	Entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a $T = 298.15$ K	323
<b>Tabela AII.1.</b>	Unidades do Sistema Internacional, SI, respetivos símbolos e grandezas.	325
<b>Tabela AII.2.</b>	Unidades derivadas do Sistema Internacional, SI, e respetivos símbolos e grandezas.	325

# Índice de Figuras

<b>Figura 1.1.</b>	Diagrama cronológico das sínteses mais relevantes de nitrilos.	4
<b>Figura 1.2.</b>	Comprimentos de ligações e dimensões do grupo ciano numa molécula de propenonitrilo.	5
<b>Figura 1.3.</b>	Comprimentos de ligações e dimensões do grupo nitro numa molécula de nitrometano.	6
<b>Figura 1.4.</b>	Comprimentos de ligações e dimensões das ligações C–Br e C–Cl, no bromometano e clorometano, respetivamente.	6
<b>Figura 1.5.</b>	Estruturas mesoméricas de um derivado de benzonitrilo	9
<b>Figura 1.6.</b>	Momentos dipolares de derivados do fluorobenzeno.	10
<b>Figura 1.7.</b>	Natureza dos substituintes em anéis aromáticos, quanto à substituição eletrofílica aromática, e considerando a deslocalização eletrónica por efeito mesomérico.	11
<b>Figura 1.8.</b>	Estruturas de ressonância do benzonitrilo	12
<b>Figura 1.9.</b>	Sistema aromático substituído com o grupo $-\text{C}(\text{CN})=\text{C}(\text{CN})_2$	13
<b>Figura 1.10.</b>	Papel da termoquímica, nas diferentes épocas, de acordo com Herschbach.	14
<b>Figura 1.11.</b>	Balanço da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, e da entalpia molar de transição de fase padrão, no valor da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso.	16
<b>Figura 1.12.</b>	Entalpias de hidrogenação do 3-butenonitrilo, (Z)-2-butenonitrilo e (E)-2-butenonitrilo	17
<b>Figura 1.13.</b>	Diferentes critérios para avaliar o grau de aromaticidade de um sistema molecular.	20
<b>Figura 1.14.</b>	Influência da simetria nas entropias no cristal e no gás.	21
<b>Figura 3.1</b>	Representação do sistema calorimétrico de calorimetria de combustão	46
<b>Figura 3.2</b>	Curva típica $\text{temperatura} = f(\text{tempo})$ de uma experiência de combustão num calorímetro do tipo isoperibol.	47
<b>Figura 3.3</b>	Ciclo termoquímico para a determinação do equivalente energético do sistema calorimétrico.	57
<b>Figura 3.4</b>	Ciclo termoquímico para a determinação de corrigido para as condições padrão.	60

<b>Figura 3.5</b>	Tubo de absorção utilizado na recolha de dióxido de carbono	65
<b>Figura 3.6.</b>	Representação do sistema calorimétrico de combustão em bomba estática.	67
<b>Figura 3.7.</b>	Representação da bomba de combustão estática.	68
<b>Figura 3.8.</b>	Representação esquemática do sistema de destilação na determinação do $\text{HNO}_3$ formado.	72
<b>Figura 3.9.</b>	Representação esquemática da bomba de combustão.	76
<b>Figura 3.10.</b>	Corte longitudinal do vaso calorimétrico do sistema.	77
<b>Figura 3.11.</b>	Representação do sistema calorimétrico NPL.	77
<b>Figura 3.12.</b>	Representação esquemática da bomba de combustão e da cabeça da bomba de combustão do sistema calorimétrico LUND	78
<b>Figura 3.13.</b>	Representação do vaso calorimétrico do sistema calorimétrico LUND	79
<b>Figura 4.1</b>	Ciclo termodinâmico representativo do processo de sublimação, associado à dependência da entalpia de sublimação com a pressão.	131
<b>Figura 4.2</b>	Ciclo termodinâmico representativo da dependência da entalpia de sublimação com a temperatura.	133
<b>Figura 4.3</b>	Esquema geral do equipamento de efusão de Knudsen de três células.	142
<b>Figura 4.4</b>	Esquema do sistema de vácuo do aparelho de efusão de Knudsen de três células.	143
<b>Figura 4.5</b>	Esquema da linha de vidro do aparelho de efusão de Knudsen de três células	143
<b>Figura 4.6.</b>	Esquema de uma célula de efusão do aparelho de efusão de Knudsen.	144
<b>Figura 4.7.</b>	Esquema do banho termostaticado do aparelho de efusão de Knudsen.	145
<b>Figura 4.8.</b>	Esquema geral do equipamento de efusão de Knudsen de nove células.	146
<b>Figura 4.9.</b>	Esquema da câmara de vácuo do aparelho de efusão de Knudsen de nove células	147
<b>Figura 4.10.</b>	Esquema dos fornos do equipamento de efusão de Knudsen de nove células	148
<b>Figura 5.1.</b>	Representação do calorímetro Calvet.	170

<b>Figura 5.2</b>	Ciclo termodinâmico representativo dos processos de uma experiência em microcalorimetria Calvet e respetivo cálculo de entalpias de sublimação ou vaporização padrão, a $T = 298.15\text{K}$ .	172
<b>Figura 5.3</b>	Curva típica de uma experiência de sublimação/vaporização de um composto	173
<b>Figura 5.4</b>	Esquema geral do sistema microcalorimétrico Calvet	177
<b>Figura 5.5</b>	Esquema das células calorimétricas.	178
<b>Figura 5.6.</b>	Esquema do bloco calorimétrico	179
<b>Figura 6.1</b>	Representação de um calorímetro diferencial de varrimento, de fluxo de calor.	190
<b>Figura 6.2.</b>	Representação de um calorímetro diferencial de varrimento, de compensação de potência.	190
<b>Figura 6.3.</b>	Termograma típico de um calorímetro diferencial de varrimento, de compensação de potência.	191
<b>Figura 6.4.</b>	Termograma típico da fusão de um composto puro.	193
<b>Figura 6.5.</b>	Termogramas típicos da fusão de um composto impuro.	193
<b>Figura 6.6.</b>	Termogramas típicos do processo de fusão com decomposição de um composto	194
<b>Figura 6.7.</b>	Termograma típico de uma transição monotrópica: a uma velocidade de aquecimento lenta e a uma velocidade de aquecimento rápida.	194
<b>Figura 6.8.</b>	Ciclo termodinâmico representativo da dependência da entalpia de fusão com a temperatura	197
<b>Figura 7.1.</b>	Representação da sequência de átomos utilizadas no método PDI e ATI.	228
<b>Figura 8.1</b>	Equação química geral que representa uma reação isodésmica que permite avaliar a estabilidade entálpica dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), no estado gasoso.	248
<b>Figura 8.2.</b>	Variação da entalpia de interação com a posição relativa de cada substituinte X ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ e CN) nos derivados de benzonitrilo.	251
<b>Figura 8.3.</b>	Equação química geral que representa uma reação isodésmica que permite avaliar a estabilidade entálpica dos isómeros dicianobenzeno, no estado gasoso.	252
<b>Figura 8.4.</b>	Equação química geral que representa uma reação isodésmica que permite avaliar a interação entre os diferentes átomos de halogéneo ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ e I) e o grupo nitro, nos isómeros do	253

halonitrobenzeno, no estado gasoso.

<b>Figura 8.5.</b>	Representação gráfica da entalpia de interação entre o átomo X (X = F, Cl, Br e I) e o grupo nitro, nos derivados de nitrobenzeno.	253
<b>Figura 8.6.</b>	Equação química geral que representa uma reação isodésmica que permite avaliar a interação entre os diferentes átomos de halogéneo (X=F, Cl, Br e I) e o grupo amina, nos isómeros da haloanilina, no estado gasoso.	254
<b>Figura 8.7.</b>	Variação da entalpia de interação com a posição relativa de cada substituinte X (X = F, Cl, Br, I e CN) nos derivados de anilina.	254
<b>Figura 8.8.</b>	a) Correntes aromáticas do benzeno b) correntes aromáticas do benzeno induzidas por aplicação de um campo magnético externo ( $B_0$ )	258
<b>Figura 8.9.</b>	Correntes aromáticas do anel dos halobenzonitrilos induzidas por aplicação de um campo magnético externo.	259
<b>Figura 8.10.</b>	Desvios químicos, segundo o tensor $\sigma_{zz}$ , 1Å acima do centro geométrico do plano do anel benzénico e nesse mesmo plano (0Å) para os isómeros monohalogenados do benzonitrilo.	259
<b>Figura 8.11.</b>	Desvios químicos isotrópicos, $\sigma_{iso}$ , 1Å acima do centro geométrico no plano do anel benzénico e nesse mesmo plano (0Å) para os isómeros monohalogenados do benzonitrilo.	260
<b>Figura 8.12.</b>	Sobreposição dos espectros UV-Vis do 2-fluorobenzonitrilo, 3-fluorobenzonitrilo e 4-fluorobenzonitrilo.	263
<b>Figura 8.13.</b>	Sobreposição dos espectros UV-Vis do 2-clorobenzonitrilo, 3-clorobenzonitrilo e 4-clorobenzonitrilo.	263
<b>Figura 8.14.</b>	Sobreposição dos espectros UV-Vis do 2-bromobenzonitrilo, 3-bromobenzonitrilo e 4-bromobenzonitrilo.	264
<b>Figura 8.15.</b>	Sobreposição dos espectros UV-Vis do 2-iodobenzonitrilo, 3-iodobenzonitrilo e 4-iodobenzonitrilo.	264
<b>Figura 8.16.</b>	Sobreposição dos espectros UV-Vis do isómero 4-iodobenzonitrilo em vários solventes.	266
<b>Figura 8.17.</b>	Representação de $\ln(p)$ em função de $1000/T$ do 2-fluorobenzonitrilo, na fase líquida.	267
<b>Figura 8.18.</b>	Diagrama de fases do isómero 3-fluorobenzonitrilo.	268
<b>Figura 8.19.</b>	Diagrama de fase do isómero 4-fluorobenzonitrilo.	268
<b>Figura 8.20.</b>	Plano e camada da célula unitária do isómero a) 2-fluorobenzonitrilo, b) 3-fluorobenzonitrilo e c) 4-fluorobenzonitrilo	270
<b>Figura 8.21.</b>	Termograma do isómero 4-clorobenzonitrilo.	271

<b>Figura 8.22.</b>	Quatro moléculas cristalograficamente independentes de 2-clorobenzonitrilo presentes na célula unitária do cristal.	273
<b>Figura 8.23.</b>	Célula unitária do cristal de 2-bromobenzonitrilo.	275
<b>Figura 8.24.</b>	Célula unitária do isómero 2-iodobenzonitrilo, 3-iodobenzonitrilo e 4-iodobenzonitrilo	276
<b>Figura 8.25.</b>	Representação gráfica das entalpias molares de sublimação padrão dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo.	277
<b>Figura 8.26.</b>	Operações de simetria na célula unitária do isómero 2-clorobenzonitrilo.	279
<b>Figura 8.27.</b>	Reações isodésmicas usadas para interpretar os resultados relativos aos isómeros difluorados do benzonitrilo, no estado gasoso.	282
<b>Figura 8.28.</b>	Reações isodésmicas usadas para interpretar os resultados relativos aos isómeros diclorados do benzonitrilo, no estado gasoso.	285
<b>Figura 8.29.</b>	Reações isodésmicas usadas para interpretar os resultados relativos aos isómeros difluorados da anilina, no estado gasoso.	288
<b>Figura 8.30.</b>	Duas moléculas cristalograficamente independentes de 2,6-diclorobenzonitrilo presentes na célula unitária do cristal.	297
<b>Figura 8.31.</b>	Reações isodésmicas usadas para analisar os resultados dos isómeros dinitrobenzonitrilo, no estado gasoso.	298
<b>Figura 8.32.</b>	Densidade eletrónica e a contribuição repulsiva, no ponto crítico do anel, dos compostos 2,4-dinitrobenzonitrilo, 2-nitrobenzonitrilo, 3,4-dinitrobenzonitrilo e 1,2-dinitrobenzeno.	302
<b>Figura 8.33.</b>	Termograma do 3,4-dinitrobenzonitrilo.	303
<b>Figura 8.34.</b>	Representação dos dímeros do 2,6- e 3,5-dinitrobenzonitrilo otimizados com o nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p), distância entre os centróides dos anéis de cada molécula e energias de dimerização calculadas com o nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ e corrigidas com <i>counterpoise</i> .	304
<b>Figura 8.35.</b>	Energia da rotação interna dos grupos nitro nas moléculas do nitrobenzeno, 2-nitrobenzonitrilo e 1,2-dinitrobenzeno.	305
<b>Figura 8.36.</b>	Reações isodésmicas representativas da formação dos isómeros diidroxibenzonitrilo, no estado gasoso.	307
<b>Figura 8.37.</b>	Reações isodésmicas representativas da formação do 3-hidroxibenzonitrilo e 1,3-diidroxibenzeno, no estado gasoso.	307
<b>Figura 8.38.</b>	Conformações mais estáveis dos isómeros 3,4-diidroxibenzonitrilo e 3,5-diidroxibenzonitrilo.	308

<b>Figura 8.39.</b>	Método <i>cis-trans</i> aplicado no 1,2-diidroxibenzeno e 3,4-diidroxibenzonitrilo, avaliado pelo método computacional G3MP2B3.	308
<b>Figura 8.40.</b>	Reação isodésmica representativas da formação do 4-hidroxibenzonitrilo, no estado gasoso.	309
<b>Figura 8.41.</b>	Reações isodésmicas, representativas da formação do 1,2-diidroxibenzeno, no estado gasoso.	309
<b>Figura 8.42.</b>	Termograma do isómero 3,5-diidroxibenzonitrilo.	310
<b>Figura 8.43.</b>	Energia da rotação interna dos grupos hidroxilo nas moléculas do fenol e 1,2-diidroxibenzeno.	312



# Abreviaturas e Símbolos

Símbolo ou abreviatura	Significado
$A_o$	Área do orifício de efusão
AB	Ácido benzóico
alg.	Algodão
ATI	Índice da Média de Dois Centros
aug	Funções difusas às orbitais de valência
aux.	Auxiliar
cal	Calibrante
carb.	Carbono
CAS	<i>Chemical Abstracts Service</i>
CC	Teoria dos conjuntos acoplados
comp.	Composto
$C_{p,m}^\circ$	Capacidade calorífica molar, a pressão constante.
$E$	Equivalente energético do calorímetro
$E$	Energia do sistema
$E_{\text{corr}}$	Energia de correlação eletrónica
$E_f$	Equivalente energético da bomba e seus conteúdos no estado final
$E_i$	Equivalente energético da bomba e seus conteúdos no estado inicial
$G$	Variação de temperatura por unidade de tempo
$g_f$	Variação de temperatura, por unidade de tempo, no instante em que ocorre a temperatura média do período final
$g_i$	Variação de temperatura, por unidade de tempo, no instante em que ocorre a temperatura média do período inicial
$G_m$	Energia de Gibbs molar

---

GTO	Funções de base do tipo Gaussian
HF	Método Hartree-Fock
HOMA	Modelo de Aromaticidade baseado no Oscilador Harmónico
ign.	Ignição
$K$	Constante de equilíbrio de um sistema
$K$	Constante de arrefecimento do calorímetro
$K_n$	Número de Knudsen
$\langle k \rangle$	Média das constantes de calibração, em calorimetria diferencial de varrimento
$L$	Espessura do orifício
LCAO	Combinação Linear de Orbitais Atómicas
$MM$	Massa molar
MO	Orbital molecular
MP	Teoria de perturbação de Møller-Plesset
N	Número de determinações
NBO	Orbitais Naturais de Ligação
$n_f$	Coeficientes estequiométricos das espécies gasosas nos produtos da reação de combustão do composto em estudo
$n_i$	Coeficientes estequiométricos das espécies gasosas nos reagentes da reação de combustão do composto em estudo
NICS	Desvios químicos independentes dos núcleos
NPL	National Physical Laboratory
$P$	Pressão
$P_{\text{inicial / final}}$	Grau de pureza antes/depois da purificação, avaliado por cromatografia gasosa
PDI	Índice de Deslocalização em <i>para</i>
$p^\circ$	Pressão nas condições padrão (0.1 MPa)
$Q$	Calor
QCI	Teoria de configuração-interação quadrática

---

---

$r$	Contribuição térmica do líquido calorimétrico devido à rotação da bomba
$R$	Constante dos gases ( $R = 8.314471 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ )
Ref	Referência
SCF	Método de campo auto-consistente
$S^\circ(\text{cr/l/g})$	Entropia padrão, no estado cristalino/líquido/gasoso
sol. bomba	Solução da bomba de combustão
STO	Funções de base do tipo Slater
$T$	Temperatura do sistema, expressa em Kelvin
$T$	Tempo, expresso em segundos
$T_{\infty, f}$	Temperatura de convergência do período final
$T_{\infty, i}$	Temperatura de convergência do período inicial
$t_a$	Instante de tempo inicial da experiência de combustão
$t_b$	Instante de tempo final da experiência de combustão
$T_c$	Temperatura do vaso calorimétrico, expressa em K.
$T_{\text{ebul}}$	Temperatura de ebulição
$t_f$	Instante de tempo final do período principal
$T_f$	Temperatura do líquido calorimétrico no instante inicial do período principal
$T_{\text{fus}}$	Temperatura de fusão
$t_i$	Instante de tempo inicial do período principal
$T_i$	Temperatura do líquido calorimétrico no instante inicial do período principal
$T_m$	Temperatura média
$T_{m, f}$	Temperatura média do período final
$T_{m, i}$	Temperatura média do período inicial
$T_{\text{onset}}$	Temperatura de fusão extrapolada
$t_r$	Instante de tempo em que se inicia a rotação da bomba
$T_r$	Temperatura à qual a rotação da bomba de combustão é iniciada

$T_{\text{trans}}$	Temperatura de transição de fase
$T_v$	Temperatura do banho exterior, expressa em K.
$t_{\infty}$	Período de tempo infinito
$T_{\infty}$	Temperatura de convergência
$U$	Contribuição térmica da agitação do líquido calorimétrico
$V$	Volume
$V_m$	Volume molar
$w_1$	Resistência do orifício ao fluxo de gás
$w_2$	Resistência do tubo cilíndrico ao fluxo de gás
$w_o$	Fator de Clausius
$\bar{x}$	Média aritmética
$\Delta\delta_C$	Diferença entre desvios químicos de $^{13}\text{C}$
$\Delta_f H_m^o$	Entalpia molar de formação padrão
$\Delta_r H$	Entalpia de reação, no estado gasoso
$\Delta_{\text{cr}}^l S_m^o$	Entropia molar de fusão padrão
$\Delta_c u$	Energia mássica de combustão
$\Delta_c u^o$	Variação da energia mássica de combustão nas condições padrão ( $p^o = 0.1 \text{ MPa}$ )
$\Delta_c U_m^o$	Energia molar de combustão padrão
$\Delta U(\text{PBI})$	Variação da energia interna relativamente ao processo de bomba isotérmico
$\Delta U_{\Sigma}$	Variação de energia relativa às correções de Washburn
$\Delta n_g$	Variação de número de moles das espécies gasosas
$\Delta_f H_m^o(\text{cr}, l)$	Entalpia molar de formação padrão, no estado condensado
$\Delta_c H_m^o(\text{cr}, l)$	Entalpia molar de combustão padrão, no estado condensado
$\Delta_{\text{cr/l}}^g V_m$	Variação do volume molar entre a fase condensada e a fase gasosa
$\epsilon_{\text{cal}}$	Equivalente energético do calorímetro com a bomba vazia

---

---

$\varepsilon_f$	Capacidade calorífica dos conteúdos da bomba para o estado final
$\varepsilon_i$	Capacidade calorífica dos conteúdos da bomba para o estado inicial
$\Phi$	Velocidade do fluxo de calor
$\phi_j$	Orbital atómica $j$
$\rho$	Massa volúmica
$\Delta m$	Diferença de massa
$\Delta T_{ad}$	Variação da temperatura adiabática
$\Delta T_{corr}$	Correção da temperatura para condições de adiabaticidade
$\lambda$	Comprimento de onda
$\Lambda$	Percurso médio livre
$\mu$	Potencial químico
$\sigma_{iso}$	Desvios químicos isotrópicos
$\sigma_m$	Desvio padrão da média das $N$ determinações
$\sigma_{meta}$	Parâmetro de Hammett, na posição <i>meta</i>
$\sigma_{para}$	Parâmetro de Hammett, na posição <i>para</i>
$\sigma_{sim}$	Número de simetria
$\sigma_{zz}$	Desvios químicos de acordo com o tensor $Z$
$\Psi$	Função de onda
$\hat{H}$	Operador Hamiltoniano
$\hat{T}$	Operador da energia cinética
$\hat{V}$	Operador da energia potencial

---



# INTRODUÇÃO



## CAPÍTULO 1





# 1. Introdução

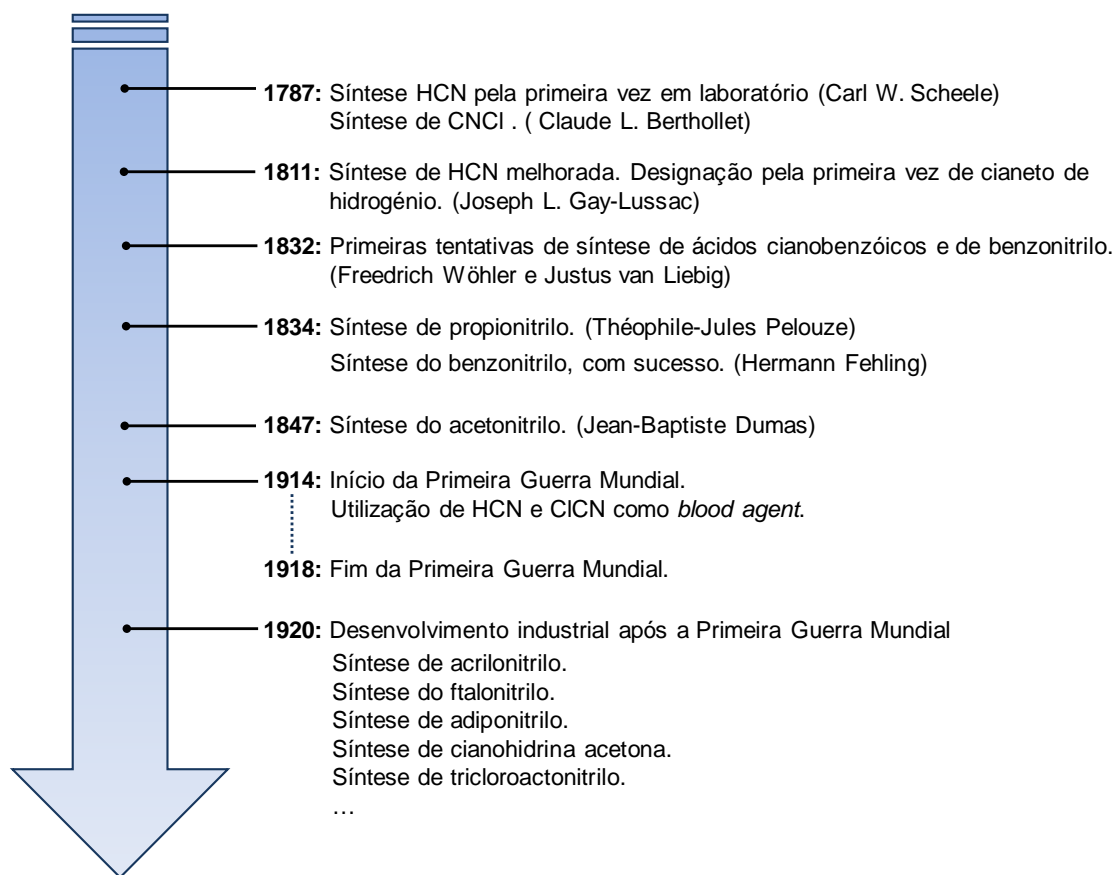
Este capítulo apresenta uma classe de compostos orgânicos, vulgarmente designados por nitrilos, traçando o respetivo percurso histórico e referindo algumas propriedades físico-químicas da molécula base deste trabalho, o benzonitrilo. O papel da termoquímica também é destacado neste capítulo, bem como o enquadramento deste trabalho.

## 1.1. Breve introdução histórica dos nitrilos

A classe dos nitrilos, RCN, engloba todos os compostos orgânicos cuja estrutura química contem o grupo ciano,  $\text{C}\equiv\text{N}$  <sup>[1]</sup>. A molécula mais simples derivada de nitrilos é o cianeto de hidrogénio, HCN, também conhecido por ácido prússico, e está presente no meio ambiente em baixas concentrações, sendo libertado por vulcões, algumas plantas e bactérias <sup>[2]</sup>. Trata-se do primeiro composto nitrilo a ser sintetizado em laboratório, em 1783, pelo investigador alemão Carl W. Scheele <sup>[2]</sup>, cujo método de síntese foi melhorado por Joseph L. Gay-Lussac, em 1811. O elevado grau de pureza obtido permitiu Gay-Lussac determinar a sua estrutura química com precisão, tendo sido o ácido prússico, pela primeira vez, chamado de cianeto de hidrogénio <sup>[3,4]</sup>.

Após o conhecimento da disponibilidade de matérias-primas contendo cianeto na natureza, a investigação de compostos contendo o grupo ciano foi progredindo lentamente face à relutância dos investigadores associados aos elevados riscos de toxicidade (figura 1.1). De acordo com os dados do relatório de 2004 da *World Health Organization*, uma concentração de cianeto de hidrogénio de  $300 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , no estado gasoso, tem a capacidade de matar um humano num curto intervalo de tempo, entre 10 a 60 minutos. Porém, a exposição a uma atmosfera de HCN, com uma concentração de  $3200 \text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , durante um minuto é letal <sup>[5,6]</sup>.

Com o estudo das propriedades físico-químicas do clorociano, CNCl, este derivado nitrilo foi aplicado no fabrico de bombas e câmaras de gás durante a Primeira Guerra Mundial. Este gás, apesar de apresentar uma toxicidade semelhante, apresenta uma maior densidade comparativamente com o cianeto de hidrogénio, tornando-o mais mortífero com menores concentrações <sup>[7]</sup>.



**Figura 1.1.** Diagrama cronológico das sínteses mais relevantes de nitrilos.

Terminada a Primeira Guerra Mundial, o desenvolvimento industrial incentivou a procura de novos materiais, onde os derivados aromáticos, contendo grupos cianos, desempenharam um papel fundamental na síntese de plásticos, borracha e fibras sintéticas, herbicidas e fungicidas e posteriormente, aplicados em resinas sintéticas, produtos farmacêuticos e corantes. Durante os anos 60, o 2,6-diclorobenzonitrilo, comercialmente conhecido como *diclorobenil*, foi exaustivamente utilizado como herbicida de largo espectro<sup>[8,9]</sup> na agricultura e em áreas urbanas. Contudo, este composto, quando degradado, origina a 2,6-diclorobenzamida (BAM), um composto tóxico ao nível do fígado, de elevada resistência. Atualmente, devido aos elevados níveis de BAM detetados na água potável, o *diclorobenil* foi banido na UE e EUA. O composto 3,4-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo, vulgarmente conhecido por *bromoxynil*, também apresenta propriedades físico-químicas adequadas nas formulações de substâncias ativas de herbicidas<sup>[10]</sup>.

Dentro da sub-classe dos hidroxibenzonitrilos, os derivados de ftalonitrilo são conhecidos como precursores de ftalocianinas, importante classe de moléculas com grande aplicabilidade na síntese de novos tipos de cristais líquidos<sup>[11]</sup>, em sensores, catalisadores, abrangendo ainda a área da nanotecnologia.

Os derivados do nitrobenzonitrilo apresentam diversas propriedades citando-se, por exemplo, o poder branqueador do 3,5-dinitrobenzonitrilo, atuando como oxidante sensível a

nódoas <sup>[12]</sup> e o 2,6-dinitrobenzonitrilo usado na síntese de inibidores seletivos do fungo *Candida albicans* <sup>[13]</sup>.

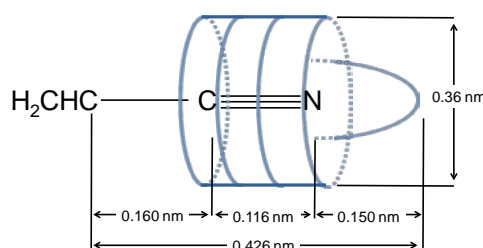
## 1.2. O Benzonitrilo

O benzonitrilo, sendo a molécula-base do trabalho apresentado nesta tese, consiste num derivado aromático possuindo o grupo ciano. A primeira vez que se provou a existência desta molécula data de 1832, por Friedrich Wöhler e Justus von Liebig, durante uma tentativa de síntese dos ácidos cianobenzóicos. Em 1984, Hermann Fehling desenvolveu um método de síntese alternativo, permitindo sintetizar esta molécula em quantidade suficiente para prosseguir com o estudo das suas propriedades físico-químicas.

### 1.2.1. Estrutura molecular do benzonitrilo

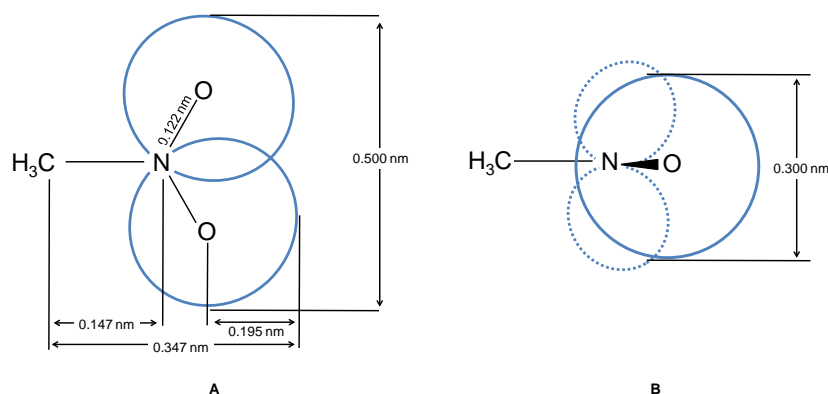
O grupo ciano caracteriza-se pela sua forma cilíndrica, coberto por uma nuvem eletrónica simétrica de eletrões  $\pi$ , como mostra a figura 1.2, que lhe permite interagir com um sistema  $\pi$  adjacente, independentemente da rotação do grupo ciano <sup>[14]</sup>.

A forma e o tamanho que caracteriza o grupo ciano distingue de outros substituintes, nomeadamente do grupo nitro e de átomos de halogénio. O grupo nitro (figura 1.3) apresenta uma forma triangular, espalhando a carga efetiva sobre a área hemisférica. Devido às suas dimensões, quando apresenta um substituinte em posição adjacente, o grupo nitro é obrigado a rodar, quebrando a interação entre os dois sistemas  $\pi$ .

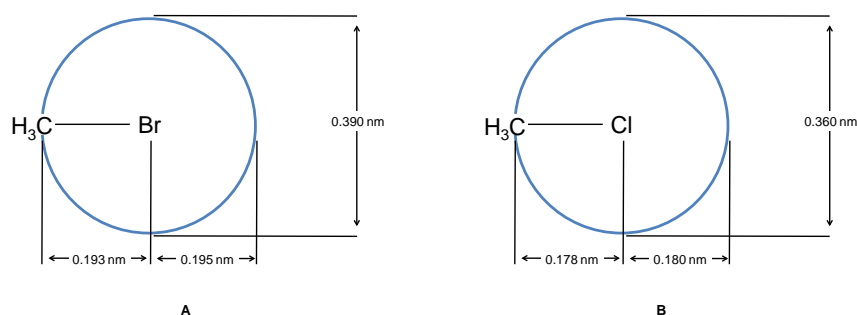


**Figura 1.2.** Comprimentos de ligações e dimensões do grupo ciano numa molécula de propenonitrilo <sup>[14]</sup>.

O diâmetro da base cilíndrica da nuvem eletrónica do grupo ciano (0.36 nm) assemelha-se ao diâmetro da nuvem eletrónica da ligação C–Cl (0.360 nm, figura 1.4, B), sendo menor do que o diâmetro da ligação C–Br (0.390 nm, figura 1.4, A) e do grupo nitro (figura 1.3, A).



**Figura 1.3.** Comprimentos de ligações e dimensões do grupo nitro numa molécula de nitrometano<sup>[14]</sup>: vista de topo (A) e de perfil (B).



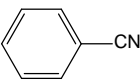
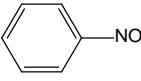
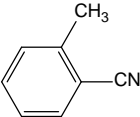
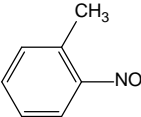
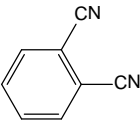
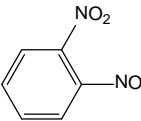
**Figura 1.4.** Comprimentos de ligações e dimensões das ligações C-Br (A) e C-Cl (B), no bromometano e clorometano, respetivamente<sup>[14]</sup>.

Como consequência da forma cilíndrica do grupo ciano, a conjugação do sistema  $\pi$  não é facilmente afetada pelos efeitos estereoquímicos sentidos por substituintes em posições adjacentes. Os comprimentos de onda das bandas nos espectros de UV-Vis<sup>[15]</sup> dos derivados substituídos do benzonitrilo e do nitrobenzeno, apresentados na tabela 1.1, suportam esse argumento.

Quando o benzonitrilo se encontra substituído na posição *orto* com um grupo metilo ou um grupo ciano, observa-se um típico efeito batocrómico das bandas de absorção, se seja, deslocamento das bandas de absorção para comprimentos de onda superiores. Por sua vez, quando se adiciona um grupo metilo na posição *orto*, numa molécula de nitrobenzeno, as bandas de absorção deslocam-se para comprimentos de onda menores, refletindo a repulsão entre os dois substituintes. O caso extremo do efeito estereoquímico observa-se quando os dois grupos nitro se encontram em posição adjacente entre si: a forte repulsão estereoquímica obriga os dois grupo nitro a rodarem consideravelmente, impedindo

a sua interação eletrônica com o anel. Como consequência, não se observa qualquer banda de absorção depois de 210 nm.

**Tabela 1.1.** Comprimentos de onda das bandas observadas nos espectros UV-Vis de derivados substituídos do benzonitrilo e do nitrobenzeno.

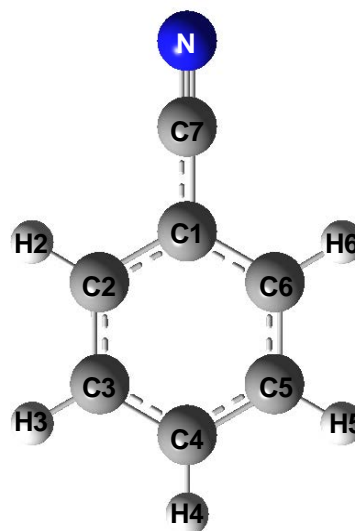
Composto	$\frac{\lambda}{\text{nm}}$	Composto	$\frac{\lambda}{\text{nm}}$
Benzonitrilo 	221 269 276	Nitrobenzeno 	261
2-Metilbenzonitrilo 	228 276 284	2-Metilnitrobenzeno 	259
1,2-Dicianobenzeno 	236 280 290	1,2-Dinitrobenzeno 	Não se observou nenhuma banda acima de 210 nm

Apesar da estrutura do benzonitrilo só ter sido publicada em 1992, esta foi determinada em 1962, na Dinamarca, recorrendo a espectroscopia de micro-ondas. Na tabela 1.2, são apresentados os comprimentos de ligações e os respetivos ângulos da molécula de benzonitrilo <sup>[16]</sup>.

As distâncias de equilíbrio das ligações C–C e C–H do benzonitrilo são praticamente idênticas às observadas no benzeno ( $d(\text{C–C}) = 0.13914 \pm 0.00010 \text{ nm}$  <sup>[17]</sup> e  $d(\text{C–H}) = 0.10802 \pm 0.00020$  <sup>[17]</sup>). Contudo, os ângulos internos entre carbonos benzénicos no benzonitrilo, C–C–C, apresentam pequenas variações na ordem dos 0 a 2.5°.

**Tabela 1.2.** Estrutura do benzonitrilo, no estado gasoso, determinada experimentalmente por espectroscopia de micro-ondas <sup>[16]</sup>.

Parâmetros	
Comprimento de ligação / $10^{-1} \cdot \text{nm}$	
C1 – C2	$1.391 \pm 0.007$
C2 – C3	$1.393 \pm 0.009$
C3 – C4	$1.400 \pm 0.005$
C1 – C7	$1.455 \pm 0.007$
C7 – N	$1.159 \pm 0.002$
C2 – H2	$1.069 \pm 0.008$
C3 – H3	$1.082 \pm 0.006$
C4 – H4	$1.081 \pm 0.002$
Ângulos / °	
C6 – C1 – C2	$122.5 \pm 0.6$
C1 – C2 – C3	$118.5 \pm 0.6$
C2 – C3 – C4	$120.3 \pm 0.4$
C3 – C4 – C5	$120.0 \pm 0.2$
C1 – C2 – H2	$121.8 \pm 0.7$
C4 – C3 – H3	$119.9 \pm 0.3$



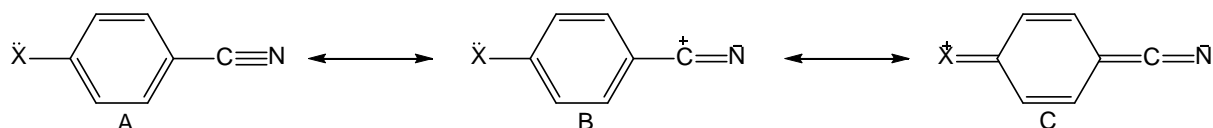
### 1.2.2. Momento dipolar de derivados do benzonitrilo

A disposição espacial da densidade eletrónica no grupo ciano é consequência da orientação das orbitais  $\pi$  para a região interatômica entre os átomos de carbono e de azoto e da localização da orbital  $sp$  que contém o par de eletrões não-partilhado no átomo de azoto, direcionada  $180^\circ$  ao longo do eixo da ligação CN <sup>[18]</sup>. Esta distribuição eletrónica é responsável pelos momentos dipolares observados em derivados do nitrilo (tabela 1.3), conduzindo a interações dipolo-dipolo de grande intensidade e a fortes associações moleculares.

**Tabela 1.3.** Momentos dipolares das estruturas moleculares RX <sup>[19]</sup>.

Grupo X	Momento dipolar RX / D	
	R = CH <sub>3</sub>	R = C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
CN	3.94	4.39
NO <sub>2</sub>	3.50	4.21
Cl	1.87	1.70

De acordo com os valores apresentados na tabela 1.3, o grupo ciano apresenta um momento dipolar maior quando está ligado num sistema insaturado, como o benzeno. Atendendo às estruturas mesoméricas do benzonitrilo (figura 1.5), Sheppard mostra que na estrutura B, o caráter eletronegativo do azoto apresenta uma maior contribuição relativamente ao carbono do ciano, ajudando a atingir um momento dipolar maior.



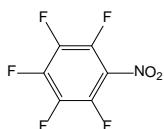
**Figura 1.5.** Estruturas mesoméricas de um derivado de benzonitrilo

A distribuição da densidade de carga associada ao valor do momento dipolar pode ser relacionada com o efeito mesomérico dos diferentes substituintes. Na tabela 1.4 estão compilados os momentos dipolares medidos experimentalmente e calculados, para diferentes derivados da anilina <sup>[20,21]</sup>.

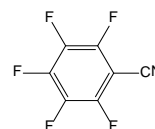
**Tabela 1.4.** Momentos dipolares medidos e calculados de derivados da anilina <sup>[20,21]</sup>.

Composto	Momento dipolar / D		
	Medido	Calculado	$\Delta$
<b>4-cianoanilina</b> 	6.46	5.40	1.06
<b>4-nitroanilina</b> 	6.28	5.20	1.15
<b>4-trifluoroanilina</b> 	4.28	3.86	0.44
<b>2,3,5,6-tetrametilnitroanilina</b> 	4.98	~5	~0

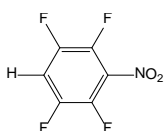
A diferença entre os valores do momento dipolar medido e calculado,  $\Delta$ , da 4-nitroanilina indica que o grupo nitro apresenta uma conjugação com o anel ligeiramente maior do que o observado na 4-cianoanilina. Contudo, quando os hidrogénios da 4-nitroanilina são substituídos por grupos metilos, a repulsão estereoquímica remove a coplanaridade do grupo nitro com o anel observada na 4-nitroanilina, impedindo a conjugação do grupo nitro por efeito mesomérico com o anel. Os momentos dipolares dos derivados do fluorobenzeno<sup>[18]</sup>, apresentados na figura 1.6, suportam esta observação. O momento dipolar dos pares dos derivados pentafluorados, 2,3,5,6-tetrafluorados e dos derivados monofluorados é explicado pela inibição estereoquímica do efeito mesomérico do grupo nitro em posição adjacente aos átomos de flúor, não observada no grupo ciano. Os momentos dipolares do 4-fluoronitrobenzeno e do 4-fluorobenzonitrilo, ambos sem qualquer substituinte em posição adjacente, são semelhantes, enquanto os momentos dipolares do pentafluoronitrobenzeno e do 2,3,5,6-tetrafluoronitrobenzeno são menores do que os do pentafluorobenzonitrilo e 2,3,5,6-tetrafluorobenzonitrilo, respetivamente, devido à rotação do grupo nitro resultante da repulsão estereoquímica.

**Pentafluoronitrobenzeno**

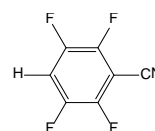
1.94 D

**Pentafluorobenzonitrilo**

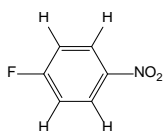
2.34 D

**2,3,5,6-Tetrafluoronitrobenzeno**

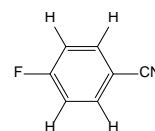
3.28 D

**2,3,5,6-Tetrafluorobenzonitrilo**

3.62 D

**4-Fluoronitrobenzeno**

2.69 D

**4-Fluorobenzonitrilo**

2.67 D

**Figura 1.6.** Momentos dipolares de derivados do fluorobenzeno <sup>[18]</sup>.



### 1.2.3. Efeitos eletrónicos do benzonitrilo

Os efeitos eletrónicos (indutivo e mesomérico) de cada substituinte influenciam a distribuição da densidade eletrónica da molécula, refletindo-se na formação das interações intra- e intermoleculares e, conseqüentemente, na respetiva estabilidade.

O efeito indutivo sentido entre dois átomos com eletronegatividades diferentes obriga uma partilha desigual da densidade eletrónica, através das ligações sigma, provocando a polarização de uma molécula. Ao contrário do efeito indutivo, o efeito mesomérico é transmitido pelas ligações  $\pi$ , de igual intensidade por todo o sistema conjugado que polariza alternadamente os carbonos do sistema.

Os substituintes em sistemas aromáticos podem ser classificados como ativantes ou desativantes, quanto à substituição eletrofílica aromática, como indica o esquema da figura 1.7. Um substituinte ativante é aquele que doa densidade eletrónica. Quando um substituinte é dador de eletrões por efeito mesomérico, é responsável pelo aumento da densidade eletrónica nas posições *orto* e *para* no anel, designando-se de *orto* e *para* diretores. Quando esse substituinte é atraidor de eletrões por efeito mesomérico é classificado de desativante *meta* diretor.

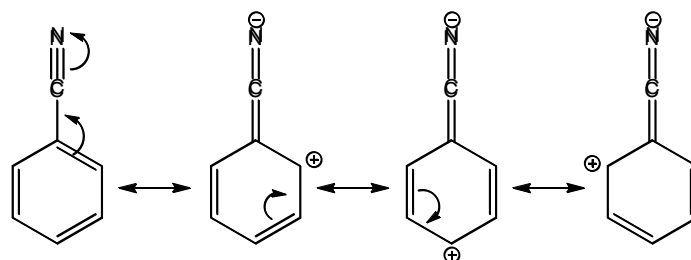


**Figura 1.7.** Natureza dos substituintes em anéis aromáticos, quanto à substituição eletrofílica aromática, e considerando a deslocalização eletrónica por efeito mesomérico.

No grupo ciano, CN, o átomo de azoto está ligado ao carbono por uma ligação tripla (uma ligação  $\sigma$  e duas  $\pi$ ) e é portador de um par de eletrões não partilhados. O átomo de azoto apresenta uma eletronegatividade superior à observada no carbono, pelo que o grupo CN é atraidor de eletrões por efeito indutivo.

Como o azoto se encontra no segundo período da tabela periódica, obedecendo à *regra do octeto*, este átomo pode receber um par de eletrões da ligação dupla, provocando a conjugação das ligações do anel aromático para o grupo CN. Desta forma, o grupo ciano

também é atraiador de eletrões por efeito mesomérico, sendo responsável pela carga positiva na posição *orto* e *para* no anel benzénico - figura 1.8.



**Figura 1.8.** Estruturas de ressonância do benzonitrilo.

Os valores apresentados tabela 1.5 correspondem à diferença entre os desvios químicos do espectro de ressonância magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ ,  $\Delta\delta_{\text{C}}$ , dos carbonos *orto*, *meta* e *para* do anel do benzonitrilo relativamente ao desvio observado no benzeno <sup>[22]</sup>.

**Tabela 1.5.** Diferença entre os desvios químicos do  $^{13}\text{C}$  RMN do benzonitrilo e do benzeno.

	<i>orto</i>	<i>meta</i>	<i>para</i>
$\Delta\delta_{\text{C}}$ /ppm	3.74	0.85	4.48

Com a entrada do grupo CN no anel benzénico verifica-se a desproteção dos carbonos *orto* e *para* com o aumento da diferença dos respetivos desvios químicos,  $\Delta\delta_{\text{C}}$ , evidenciando a capacidade do grupo CN atrair eletrões pelos efeitos eletrónicos.

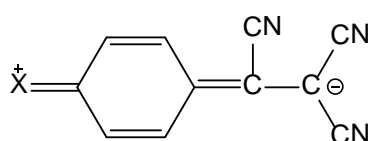
A extensão do efeito mesomérico do grupo ciano pode ser avaliada através da diferença entre os parâmetros de Hammett <sup>[23,24]</sup> na posição *meta*,  $\sigma_{\text{meta}}$ , e na posição *para*,  $\sigma_{\text{para}}$ , (tabela 1.6).

**Tabela 1.6.** Parâmetros de Hammett de alguns substituintes <sup>[23,24]</sup>.

Substituinte (X)	$\sigma_{\text{meta}}$	$\sigma_{\text{para}}$
-CN	0.56	0.66
-CH=C(CN) <sub>2</sub>	0.55	1.20
-C(CN)=C(CN) <sub>2</sub>	0.77	1.70
-NO <sub>2</sub>	0.71	0.78

Quando se comparam os parâmetros de Hammett do grupo ciano com o grupo nitro, é possível verificar que o grupo ciano é um desativador *meta* e *para* mais fraco, ou seja, um

atraidor de elétrons mais fraco por efeito indutivo e mesomérico do que o grupo nitro. Quanto aos substituintes derivados do nitrilo, estes apresentam diferentes capacidades de atrair densidade eletrónica pelos efeitos indutivo e mesomérico, numa sistema molecular RX. Os parâmetros de Hammett indicam uma neutralidade eletrónica quando o grupo ciano (-CN) se encontra substituído diretamente num sistema R. Porém, quando o substituinte é constituído por um grupo vinil, substituído por grupos ciano, os efeitos eletrónicos são sentidos com uma maior intensidade no sistema R. O sistema molecular apresentado na figura 1.9, é um exemplo onde a contribuição do grupo  $-C(CN)=C(CN)_2$  dá origem à formação de um dipolo de longo alcance, que cobre toda a molécula <sup>[24]</sup>.



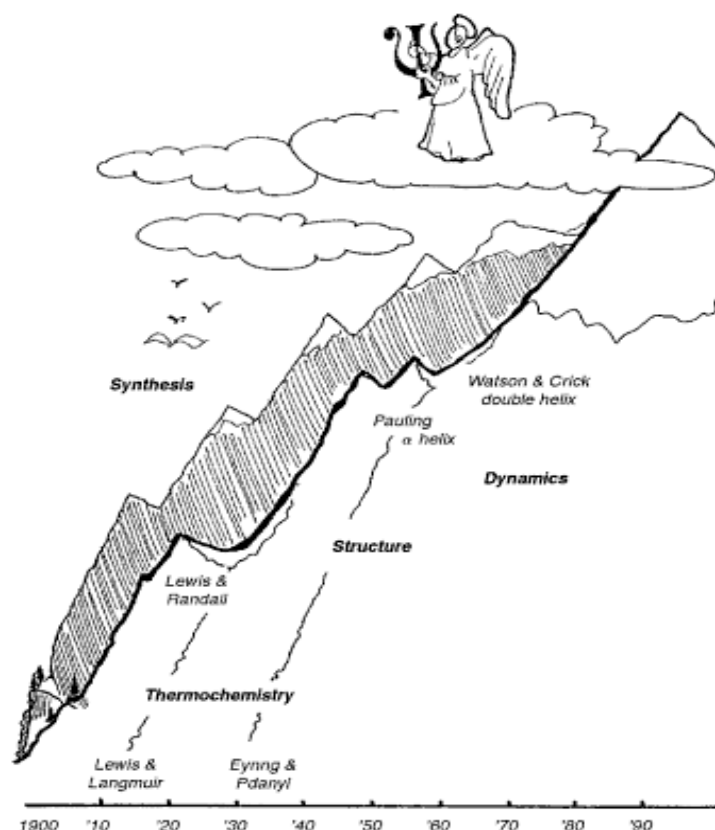
**Figura 1.9.** Sistema aromático substituído com grupo  $-C(CN)=C(CN)_2$

### 1.3. A Termoquímica

A Termodinâmica Química, uma das mais antigas áreas da Química-Física, estuda as leis/princípios associadas às transformações de energia de uma forma para outra, a direção do fluxo de calor e a capacidade de converter calor em trabalho.

A Termoquímica é um ramo da Termodinâmica, dedicado ao estudo do calor associado a uma transformação química ou uma mudança do estado físico. É de notar o uso da palavra “calor” em vez de “energia” na definição do ramo da termoquímica evidencia a estrita relação entre a termoquímica e a calorimetria.

A figura 1.10 de Dudley Herschbach, prémio Nobel da Química em 1986 <sup>[25]</sup>, descreve a termoquímica como sendo a terra firme de uma primeira montanha a ser escalada no acesso a outras representativas de diferentes áreas de grande importância. Da Termoquímica derivam as propriedades como as entalpias de formação de compostos e de dissociação de ligações, que permitem o conhecimento da natureza energética das ligações químicas inter- e intramoleculares, estas essenciais na relação das propriedades estruturais com a estabilidade termodinâmica de um conjunto de compostos. No entanto, o conhecimento de parâmetros energéticos de compostos químicos não se restringe apenas ao desenvolvimento e compreensão da Química, dado que apresenta, simultaneamente, um papel ativo no desenvolvimento das aplicações dos compostos estudados em áreas específicas e variadas como a bioquímica, a farmacologia, a medicina, bem como a catálise, os combustíveis e novos materiais.



**Figura 1.10.** Papel da termoquímica, nas diferentes épocas, de acordo com Herschbach <sup>[25]</sup>.

É de salientar que a situação atual de conhecimento de propriedades termoquímicas de grande número dos compostos químicos conhecidos é limitada, sendo também o ritmo de determinação experimental desses parâmetros muito inferior ao da sua preparação. Surge, assim, a necessidade de esquemas de previsão dessas propriedades para compostos não estudados experimentalmente, o que é possível para compostos estruturalmente semelhantes a outros já estudados, a partir dos incrementos energéticos de contribuições estruturais.

Nos anos 50, investigadores como Benson e Buss <sup>[26]</sup>, Allen <sup>[27]</sup> e Laidler <sup>[28]</sup> desenvolveram métodos empíricos capazes de prever parâmetros termoquímicos de compostos alifáticos. Alguns anos depois, John Cox <sup>[29]</sup> desenvolveu um método de estimativa apropriado para compostos aromáticos, onde tem em consideração a variação causada no sistema de eletrões  $\pi$  do anel pela presença de substituintes. Atualmente, o desenvolvimento da Termoquímica Computacional tem permitido ampliar as possibilidades de cálculo dessas propriedades. No entanto, qualquer uma dessas técnicas de cálculo/previsão, para poder ser desenvolvidas e aplicadas, necessita de valores experimentais fidedignos de “compostos chave” que permitam estabelecer uma correlação e a validarem.

### 1.3.1. Aplicação dos parâmetros termoquímicos

A entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, corresponde à variação da entalpia de reação dos elementos que constituem o composto em estudo, no seu estado padrão e a uma temperatura de referência. Este valor da entalpia molar de formação, no estado condensado, é obtido através da energia molar de combustão padrão, determinada por calorímetros de combustão. Esta energia resulta da variação de energia quando uma mole de substância é completamente queimada em oxigénio, nas condições padrão ( $p=0.1$  MPa).

As entalpias de transição de fase baseiam-se no transporte de massa entre diferentes fases do composto em estudo e, como tal, podem ser direta ou indiretamente relacionadas com as pressões de vapor.

Os métodos de determinação de entalpias de transição de fase dividem-se em dois grupos: métodos diretos e métodos indiretos. Nos métodos diretos de determinação da entalpia de transição de fase são utilizados calorímetros apropriados para determinar o calor que é necessário fornecer para que uma amostra de composto passe de uma fase para outra. Os métodos designados indiretos baseiam-se na medição de pressões de vapor a diferentes temperaturas sendo, posteriormente, necessária a aplicação de uma equação adequada <sup>[30]</sup> para a gama de pressões obtidas, de modo a extrapolar os parâmetros desejados. Desta forma, o conhecimento dos valores de pressões de vapor de substâncias puras, a diferentes temperaturas, possibilita o cálculo de entalpias e entropias de transição de fase e, conseqüentemente, a interpretação da volatilidade em termos de contribuições entálpicas e entrópicas.

A entalpia molar de formação padrão de um composto, no estado gasoso, permite estabelecer correlações com as características estruturais da molécula, sem a interferência do efeito das forças intermoleculares. A determinação experimental deste parâmetro termoquímico é realizada de uma forma indireta, combinando os parâmetros energéticos em fase condensada com as entalpias de transição de fase, obtidos experimentalmente – figura 1.11.

Para um determinado composto, a medição da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, permite determinar as características estruturais de uma molécula individualmente, juntamente com os efeitos energéticos associados às interações intermoleculares. Para obter a entalpia de formação, no estado gasoso, é necessário retirar à entalpia de formação, no estado condensado, os efeitos energéticos das forças intermoleculares, recorrendo, para isso, à determinação das entalpias de transição de fase.



**Figura 1.11.** Balanço da entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, e da entalpia molar de transição de fase padrão, no valor da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso.

### 1.3.2. Avaliação da estabilidade entálpica

A estabilidade termodinâmica é um parâmetro fundamental nas diversas áreas industriais e é influenciada pela deslocalização eletrónica presente na molécula e pela existência de ligações intra- e intermoleculares.

A tendência da passagem de um estado de equilíbrio para outro, avaliada pela termodinâmica, é relacionada com a variação de energia referente ao sistema antes e depois de se estabelecer o novo equilíbrio, como representa a expressão (1.1).

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T \Delta_r S \quad (1.1)$$

Em reações em fase gasosa, à temperatura ambiente, o termo  $T \Delta_r S$  tende a ser pequeno quando comparado com  $\Delta_r H$ , implicando que o termo entalpia de reação seja o termo dominante na expressão (1.1).

Os parâmetros termoquímicos permitem avaliar a estabilidade entálpica relativa de um grupo de isómeros através das entalpias molares de formação padrão dos reagentes e produtos envolvidos nas reações. Seguidamente serão apresentados casos que exemplificam a determinação da ordem de estabilidade de um conjunto de isómeros

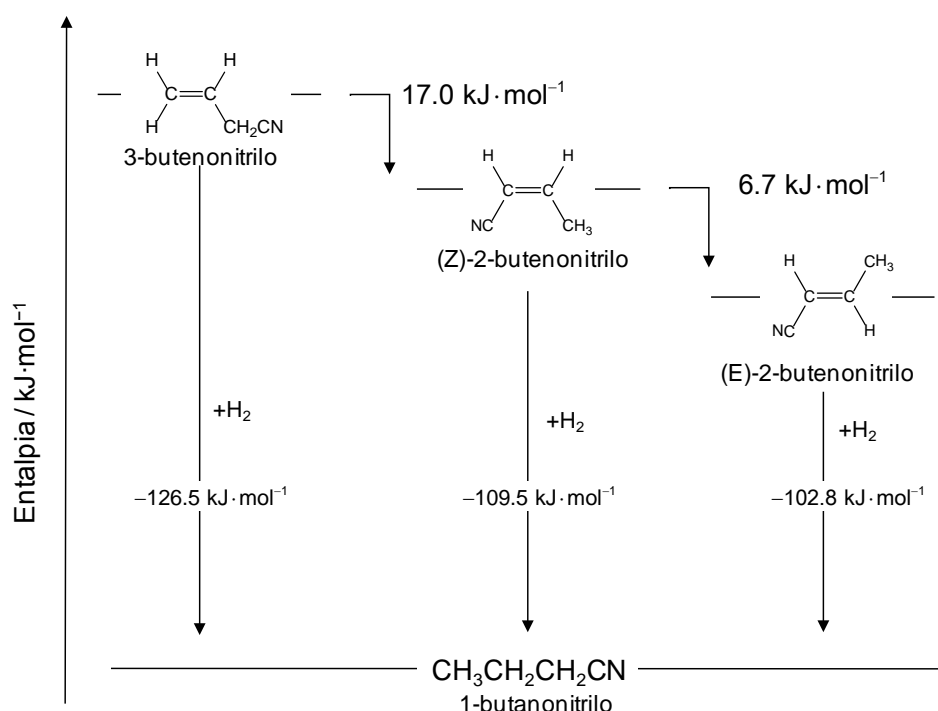
derivados do carbonitrilo, recorrendo a valores determinados experimentalmente, disponíveis na literatura.

### 1.3.2.1. Reação de hidrogenação

A entalpia de hidrogenação é a quantidade de calor que se liberta quando ocorre a ligação de um hidrogénio ao carbono de um hidrocarboneto insaturado, alterando a hibridação do átomo carbono de  $sp^2$  para uma hibridação  $sp^3$ , ou de  $sp$  para  $sp^2$ .

A figura 1.12 representa as reações de hidrogenação do 3-butenonitrilo, (E)-2-butenonitrilo e (Z)-2-butenonitrilo, em que os seguintes valores de entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, foram aplicados:  $\Delta_f H_m^\circ$  ((E)-2-butenonitrilo, g) =  $134.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [31],  $\Delta_f H_m^\circ$  ((Z)-2-butenonitrilo, g) =  $140.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [31],  $\Delta_f H_m^\circ$  (butenonitrilo, g) =  $-(5.8 \pm 1.0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [32]. A reação de hidrogenação de cada isómero origina o mesmo produto, o butanonitrilo.

As entalpias de hidrogenação das três reações apresentariam o mesmo valor no caso das contribuições energéticas serem iguais para os três isómeros. No entanto, atendendo aos valores derivados a partir de dados experimentais, as reações de hidrogenação apresentam três entalpias de hidrogenação diferentes, indicando o efeito das contribuições de diferente natureza eletrónica de cada composto derivado de nitrilos.



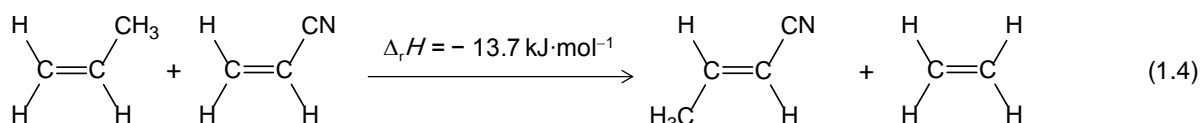
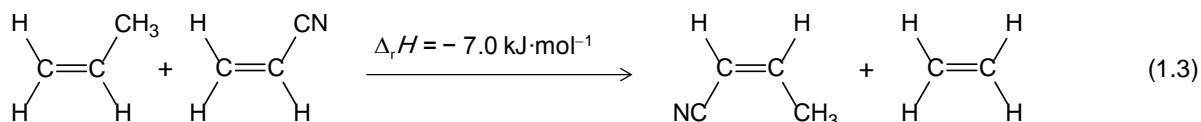
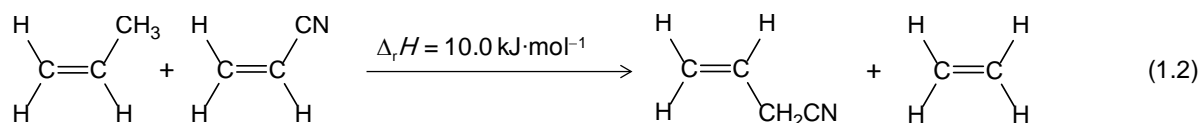
**Figura 1.12.** Entalpias de hidrogenação do 3-butenonitrilo, (Z)-2-butenonitrilo e (E)-2-butenonitrilo

### 1.3.2.2. Reação Isodésmica

As reações de isodésmicas são reações hipotéticas onde o número e tipo de ligações das espécies químicas dos produtos coincide com aquelas que foram quebradas nos reagentes. O valor da entalpia deste tipo de reação,  $\Delta_r H$ , é um indicador da estabilidade termoquímica, como será demonstrado nos exemplos que se seguem.

- Exemplo 1: Derivados do butenonitrilo

A estabilidade entálpica dos derivados do butenonitrilo avaliada pelas reações de hidrogenação comentadas anteriormente, também pode ser estimada a partir das reações isodésmicas, no estado gasoso, (1.2), (1.3) e (1.4). Para o efeito, as seguintes entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, juntamente com os valores apresentados anteriormente:  $\Delta_f H_m^\circ$  (propeno, g) = 20.4 kJ·mol<sup>-1</sup> [33],  $\Delta_f H_m^\circ$  (2-propenonitrilo, g) = 179.7 kJ·mol<sup>-1</sup> [34] e  $\Delta_f H_m^\circ$  (eteno, g) = 52.4 ± 0.5 kJ·mol<sup>-1</sup> [35].



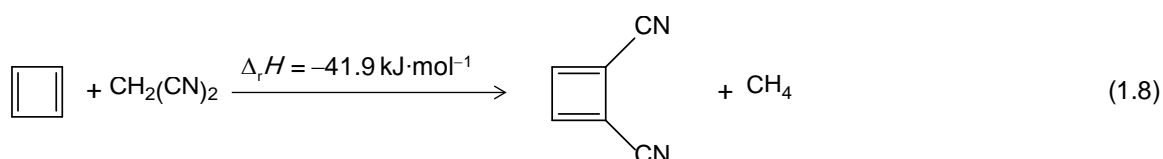
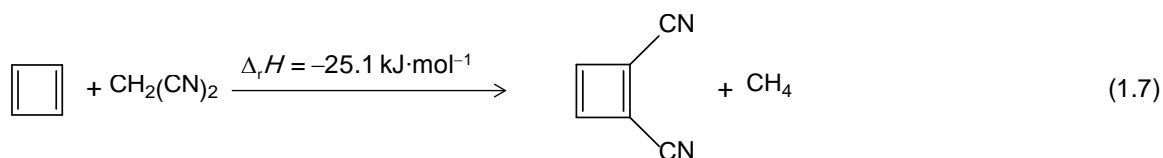
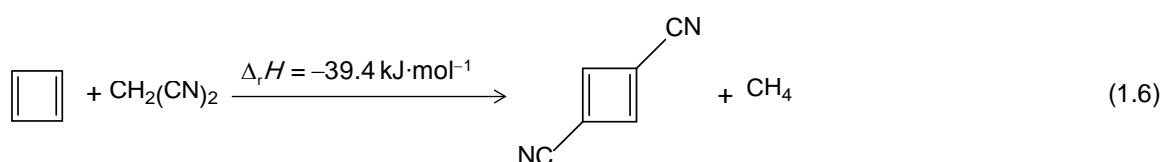
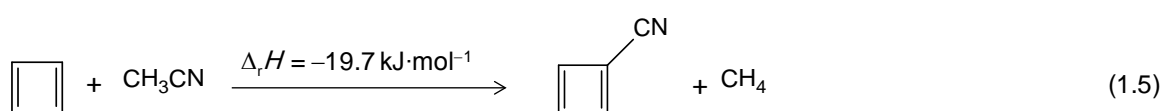
Atendendo às entalpias das reações isodésmicas de formação dos isómeros do butenonitrilo observa-se a mesma estabilidade entálpica encontrada com as entalpias de hidrogenação.



- Exemplo 2: Derivados do cianociclobutadieno

Menke e seus colaboradores <sup>[36]</sup> estudaram o efeito do grupo ciano no ciclobutadieno através de cálculos computacionais, onde, por aplicação de reações isodésmicas, (1.5) a (1.8), a estabilização relativa dos isómeros do ciclobutadieno com o aumento do número de grupos CN foi avaliada.

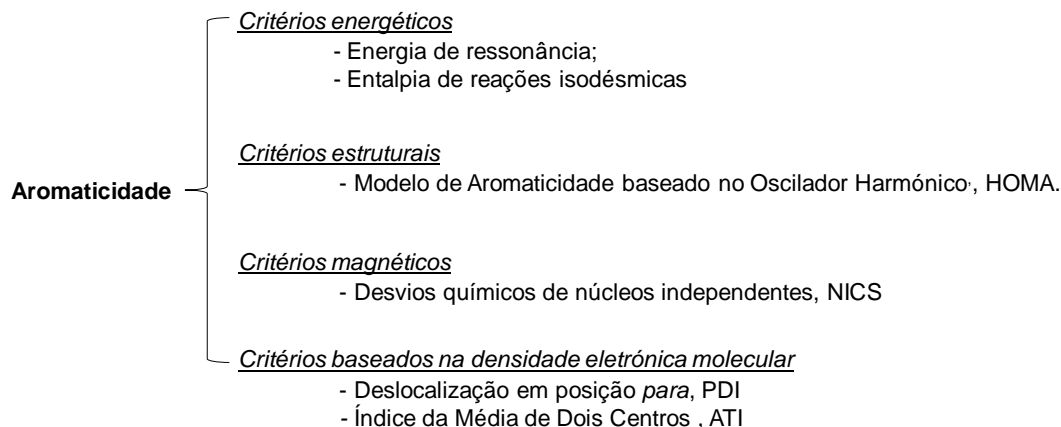
Atendendo às entalpias das reações isodésmicas das equações (1.6), (1.7) e (1.8), a entrada de mais do que um grupo ciano revela um efeito estabilizador. Dos três isómeros do dicianobutadieno, o 1,2-diciano-1,3-butadieno é o mais instável devido à competição dos dois grupos ciano pela ligação dupla.



### 1.3.3. Aromaticidade

A aromaticidade, característica de sistemas moleculares cíclicos com uma estrutura espacial planar favorável à deslocalização eletrónica, é responsável por uma estabilidade termodinâmica adicional relativamente a um sistema molecular hipotético sem deslocalização eletrónica <sup>[37-40]</sup>.

O grau de aromaticidade de um sistema molecular pode ser avaliado através de vários critérios (figura 1.13): energéticos, estruturais, magnéticos e eletrônicos. Os princípios e procedimentos de cada índice de aromaticidade encontram-se descritos no capítulo 7.



**Figura 1.13.** Diferentes critérios para avaliar o grau de aromaticidade de um sistema molecular.

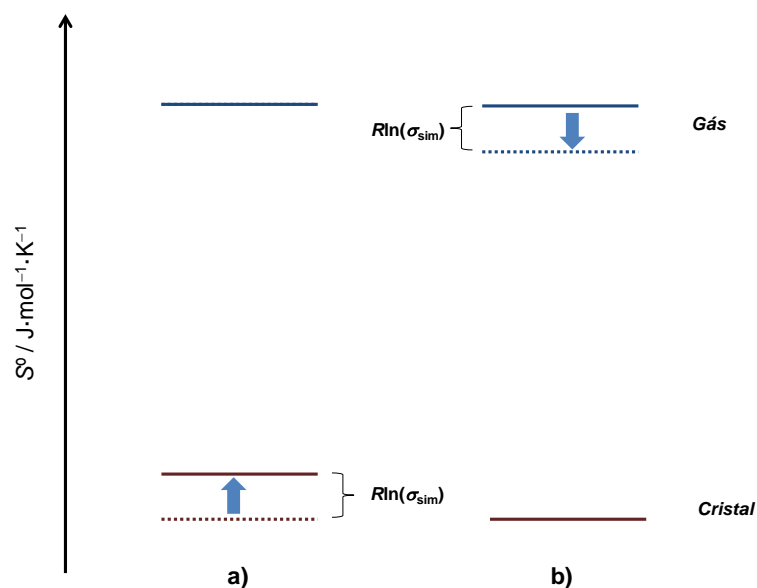
#### 1.3.4. Simetria Molecular e Rotação Interna dos Grupos Funcionais

A simetria permite compreender a estrutura molecular, algumas propriedades químicas como o momento dipolar e propriedades associadas às transições espectroscópicas. Thomas Carnelley <sup>[41]</sup> foi o primeiro investigador a relacionar a simetria molecular com a temperatura de fusão: temperaturas de fusão superiores estão associadas a moléculas mais simétricas. Esta teoria foi contestada pois moléculas com um elevado grau de simetria apresentam momentos dipolares quase nulos e, conseqüentemente, enfraquece as forças intermoleculares no cristal, refletindo-se em menores entalpias de fusão. Mais tarde, outros estudos <sup>[42-45]</sup> demonstraram que o aumento da simetria molecular se reflete na diminuição da entropia de fusão,  $\Delta_{cr}^l S_m^o$ . Esses estudos foram, posteriormente, estendidos a outros processos de equilíbrio <sup>[46-48]</sup>, nomeadamente, a processos de sublimação <sup>[49-51]</sup>.

O número de simetria,  $\sigma_{sim}$ , de uma molécula é determinado pelo número de posições diferentes, mas equivalentes, que uma molécula pode adquirir após determinada operação de simetria. A simetria de uma molécula individual apresenta uma contribuição energética de  $R \ln(\sigma_{sim})$  na entropia de sublimação como consequência de uma das seguintes situações, apresentada na figura 1.14:

- do aumento do número de possibilidades em que a molécula pode encaixar na malha cristalina, aumentando a entropia no cristal,  $S^o(cr)$  <sup>[42, 43, 52,]</sup>

- b) restrições dos estados rotacionais das moléculas simétricas, no estado gasoso, diminuindo a entropia no gás,  $S^0(g)$  <sup>[52, 53]</sup>.



**Figura 1.14** Influência da simetria nas entropias no cristal e no gás.

Lima *et al.* <sup>[49,51]</sup> demonstraram a relação entre a rotação interna dos grupos funcionais com a entropia de sublimação em sistemas poliaromáticos.

## 1.4. Âmbito do trabalho

Entre as famílias de compostos cujas propriedades termoquímicas são escassas, encontram-se os compostos aromáticos com um substituinte ciano, pelo que o estudo das suas propriedades energéticas se justifica, não só pelo atual limitado conhecimento sobre a energética deste tipo de compostos, como também pelo facto de estarem presentes na composição de compostos com aplicações variadas, desde a indústria química à farmacêutica.

A literatura apenas apresenta valores de entalpias de formação na fase gasosa, a  $T = 298.15 \text{ K}$ , para os seguintes compostos aromáticos: o benzonitrilo <sup>[32,54]</sup>, 2,6-dimetilbenzonitrilo <sup>[55]</sup>, 2,4,6-trimetilbenzonitrilo <sup>[55]</sup>, 2,4,6-trimetoxibenzonitrilo <sup>[55]</sup>, 2-, 3- e 4-cianofenóis <sup>[56]</sup>, 1,2-, 1,3- e 1,4-dicianobenzenos <sup>[57]</sup>, 2-, 3- e 4-nitrobenzonitrilos <sup>[58]</sup>, ácidos 2-, 3- e 4-cianobenzóico <sup>[59]</sup>, assim como um estudo de termoquímica computacional usando DFT e “métodos compostos” para doze isómeros do cianofenol e do cianotiofenol <sup>[60]</sup>.

Um outro trabalho publicado na literatura em 1988, por Zavoianu e colaboradores <sup>[61]</sup>, apresenta valores de entalpias molares de formação, medidas por calorimetria de bomba

estática, para os compostos 3,5-dicloro-4-hidroxibenzonitrilo, 3,5-dibromo-4-hidroxibenzonitrilo, 3,5-diiodo-4-hidroxibenzonitrilo, 3,5-dicloro-4-octanoato-benzonitrilo e 3,5-dibromo-4-octanoatobenzonitrilo. Esta técnica é manifestamente inapropriada para o estudo da combustão de compostos contendo na sua estrutura átomos de cloro ou de bromo, pelo que os resultados publicados não merecem confiança. É de notar que, a própria base de dados do NIST considera de “incertos” os valores publicados e as medições efetuadas.

O objetivo do trabalho efetuado no decurso deste doutoramento visou o estudo termoquímico, onde foram determinadas experimentalmente as entalpias molares de formação padrão, à temperatura de referência de 298.15 K, de uma série de compostos aromáticos halogenados (F, Cl, Br e I) e não halogenados (OH e NO<sub>2</sub>) com um substituinte – CN, nas suas fases condensadas e gasosas. Com o objetivo de compreender melhor a relação da natureza energética das ligações químicas com os efeitos eletrónicos e estrutura de uma determinada molécula, o uso da Química Computacional, neste trabalho, está direcionada para complementar o estudo experimental termoquímico.

Os resultados obtidos serão interpretados em termos de:

- Estabilidades relativas dentro de cada grupo de isómeros;
- Volatilidade em termos de contribuições entálpicas e entrópicas;
- Relações energética/estrutura molecular, onde será dado especial ênfase à avaliação de ligações intramoleculares entre o átomo de azoto do grupo –CN e os seus substituintes.

Os isómeros *orto*-, *meta*- e *para*-hidroxibenzonitrilo foram estudados anteriormente no Grupo de Energética Molecular <sup>[56]</sup>, pelo que o estudo neste projeto da termoquímica dos isómeros dihidroxibenzonitrilos se destina a avaliar não só a sua estabilidade, assim como também a energética das ligações intra e intermoleculares entre os grupos hidroxilo e ciano.

## Referências

- [1] IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"), compilado por A. D. McNaught e A. Wilkinson, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [2] D.T. Mowry *Chem. Rev.* **1948**, *42*, 189-283.
- [3] J.L. Gay-Lussac *Annales de Chimie*, **1811**, *44*, 128-133, citado na referência [18].
- [4] J.L. Gay-Lussac *Annales de Chimie* **1815**, *95*, 136-231, citado na referência [18].
- [5] Environmental and Health Effects. <http://www.cyanidecode.org>. Consultado em Maio de 2013.
- [6] Concise International Chemical Assessment Document 61, "*Hydrogen Cyanide e cyanides: Human Health Aspect*", World Health Organization, Geneva, **2004**.
- [7] "*Cyanogen Chloride Poisoning*", <http://emedicine.medscape.com/>. Consultado em Maio de 2013.
- [8] F. Gug, S. Bach, M. Blondel, J. Vierfond, A. Martin, H. Galons, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 4705-4708.
- [9] S. Zhou, D. Liu, Y. Liu, *Organometallics* **2004**, *23*, 5900-5902.
- [10] G. Frisch, J. Rude, Patente US 2007/0207928, 8 de Junho de **2006**.
- [11] O. Köysal, M. Okutan, S.E. San, M. Durmus, F.N. Ecevit, V. Ahsen *Dyes and Pigments* **2007**, *73*, 98-102.
- [12] J. W. Arbogast, J.E. Deline, L.D. Foland, W.L. Smith, Patente US 5707542 A, 3 de Outubro de **1996**.
- [13] J.H. Chan, J.S. Hong, L.F. Kuyper, D.P. Baccanari, S.S. Joyner, R.L. Tansik, C.M. Boytos, S.K. Rudolph *J. Med. Chem.* **1995**, *38*, 3608-3616.
- [14] *Tables of Interatomic Distances and Configuraction in Molecules and Ions* (Supplement 1956-1959) Special Publication Nº.18, Editor: L.E. Sutton, The Chemical Society, Londres, **1995**.
- [15] Ernö Pretsch, Philippe Bühlmann, C. Affolter, *Structure determination of organic compounds: tables of spectral data*, Springer, Berlim, **2000** (Capítulo 9)
- [16] B. Bak, D. Christensen, W. Dixon, L. Hansen-Nygaard, J. Rastrup-Andersen *J. Chem. Phys.* **1992**, *37*, 2027-2031.
- [17] J.Gauss, J. F. Stanton, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 2865-2868.
- [18] W. A. Sheppard *The Chemistry of the Cyano Group*, Editor: Zvi Rappoport, Interscience Pub., Nova Iorque, **1970**, (Capítulo 5)
- [19] A.L. McClellan *Tables of Experimental Dipole Moments*, W.H. Freeman, São Francisco, **1963**.
- [20] G.W. Wheland *Resonance in Organic Chemistry*, John Wiley and Sons, Nova Iorque, **1955**. Citado na referência [18]
- [21] J. D. Robberts, R. L. Webb, E. A. Mc Elhill *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, *72*, 408-411.
- [22] <http://riodb01.ibase.aist.go.jp/sdbs/> (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology. Consultado em Maio 2010.
- [23] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 165-195.
- [24] W.A. Sheppard, R.M. Henderson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 4446-4450.

- [25] J.A.Martinho Simões, M.E. Minas da Piedade *Chemical Reaction Dynamics and Electronic structure. In Molecular Energetics. Condensed-Phase Thermochemical Techniques* VER Oxford Univesity Press, Oxford, **2008**.
- [26] S.W. Benson, J. H. Buss, *J. Chem. Phys.* **1958**, 29, 546-572.
- [27] T.L. Allen, *J. Chem. Phys.* **1959**, 31, 1039-1049.
- [28] K.J. Laidler *Can. J. Chem.* **1956**, 34, 626-648.
- [29] J.D. Cox, A Method for estimating the enthalpies of formation of benzene derivatives in the gas state, NPL Report CHEM **1978**, 83 Teddington, Reino Unido.
- [30] K. Rrika, V. Majer, *AIChE Journal* **1996**, 42, 1723-1740.
- [31] J. Konicek, M. Prochzka, V. Krestanov, M. Smisek, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1969**, 34, 2249-2257. Citado em NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. Consultado em Maio de 2010.
- [32] F.W. Evans, H.A. Skinner *Trans. Faraday Soc.* **1959**, 55, 255-259.
- [33] J.R. Lacher, C.H. Walden, K.R. Lea, J.D. Park *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 331-333.
- [34] H.K. Jr. Hall, J.H. Baldt, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 140-145.
- [35] J.A. Manion *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2002**, 31, 123-172.
- [36] J.L. Menke, E.V. Patterson, R.J. McMahon *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 6431-6437.
- [37] *IUPAC Compendium of Chemical Terminology* (the "Gold Book"), Compilado por A. D. McNaught e A. Wilkinson, 2ª Edição, Blackwell Scientific Publications, Oxford, **1997**.
- [38] I.V. Minkin, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 1919-1981.
- [39] G.P. Moss, P.A.S. Smith, D. Tavernier, *Pure Appl. Chem.* **1995**, 67, 1307-1375.
- [40] P.v.R. Schleyer, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 1115-1117.
- [41] T. Carnelley, *Philos. Mag.* **1982**, 13, 112-130. Citado em R.J.C. Brown, R.F.C. Brown, *J. Chem. Ed.* 2000, 77, 724-731.
- [42] R.M. Dannenfelser, S.H. Yalkowsky *Ind. Eng. Chem. Res.* **1996**, 35, 1483-1486.
- [43] A. Jain, G. Yang, S.H. Yalkowsky *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, 43, 4376-4379.
- [44] A.S. Gilbert *Thermochim. Acta* **2007**, 452, 135-139.
- [45] J. Wei *Ind. Eng. Chem. Res.* **1999**, 38, 5019-5027.
- [46] G.M. Kramer, C.G. Scouten, R.V. Kastrup, E.R. Ernst, C.F. Pictroski *J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 6257-6260.
- [47] W.F. Bailey; A.S. Monahan *J. Chem. Educ.* **1978**, 55, 489-493.
- [48] M.S. Searle, D.H. Williams *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10690-10697.
- [49] C.F.R.A.C. Lima, M.A.A. Rocha, A. Melo, L.R. Gomes, J.N. Low, L.M.N.B.F. Santos *J. Phys. Chem. A* **2010**, 115, 11876-11888.
- [50] J.E. Mayer, S. Brunauer, M.G. Mayer *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 55, 37-53.
- [51] C.F.R.A.C. Lima, J.C.S. Costa, L.M.N.B.F. Santos *J. Phys. Chem. A* **2011**, 115, 9249-9258.
- [52] C.F.R.A.C. Lima, M.A.A. Rocha, B. Schröder, L.R. Gomes, J.N. Low, L.M.N.B.F. Santos *J. Phys. Chem. B* **2012**, 116, 3557-3570.

- [53] D.A. McQuarrie, J.D. Simon *Physical Chemistry: A Molecular Approach*, **1997** University Science Books, Sausalito (Capítulo 17).
- [54] B.V. Lebedev, T.A. Bykova, E.G. Kiparisoa, Yu.A. Chernomordik, A.S. Kurapov, V.A. Sergeev *Bull. Acad. Sci.USSR, Div. Chem. Sci.* **1985**, 274-279.
- [55] W.E. Acree, S.A. Tucker, A.I. Zvaigzne, Y. Meng-Yan, G. Pilcher, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, *J. Chem. Thermodyn.* **1991**, 23, 31-36.
- [56] M.A.R. Matos, M.S. Miranda, V.M.F. Morais, *Stuct. Chem.* **2004**, 15,103-116.
- [57] a) T. Sato-Toshima, M. Sakiyama, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 2762-2767. b) W.E. Acree Jr., S.A. Tucker, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodyn.* **1992**, 24, 213-216.
- [58] M.V. Roux., P. Jiménez, J.Z. Dávalos, M. Temprado, J.F. Liebman, *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, 35, 803-811.
- [59] M.A.V. Ribeiro da Silva, L.M.P.F. Amaral, C.R P. Boaventura, J.R.B. Gomes, *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, 40, 1226-1231.
- [60] J.R.B. Gomes, J.F. Liebman, M.A.V. Ribeiro da Silva, *Struct. Chem.* **2007**, 18, 15-23.
- [61] D. Zavoianu, I. Ciocazanu, S. Moga-Gheorghe, C. Bornaz, *Rev. Chim.* **1988**, 39, 487-489.





# **CARACTERIZAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS**



## **CAPÍTULO 2**



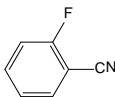
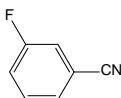
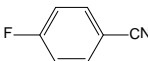
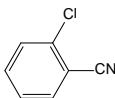
## 2. Caracterização e purificação dos compostos

Neste capítulo apresentam-se os derivados do benzonitrilo estudados neste trabalho, algumas das suas propriedades físico-químicas, assim como os procedimentos usados na sua purificação.

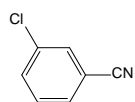
### 2.1. Compostos estudados

Na tabela 1 são apresentadas as fórmulas químicas e moleculares, e o estado físico, à temperatura ambiente, assim como os números de identificação do *Chemical Abstracts Service* (CAS) e a origem comercial dos compostos halogenados e não halogenados estudados neste trabalho. Os valores das massas molares, *MM*, foram calculados a partir das massas atómicas relativas, recomendadas pela IUPAC, em 2009 <sup>[1]</sup>.

**Tabela 2.1.** Caraterísticas e origem dos derivados do benzonitrilo estudados

Fórmula Estrutural / Nome do composto	CAS	Fórmula Molecular	$\frac{MM}{\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}$	Origem comercial	Estado físico
 2-Fluorobenzonitrilo	394-47-8	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> FN	121.1118	Aldrich Chemical Co.	Líquido
 3-Fluorobenzonitrilo	403-54-3	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> FN	121.1118	Aldrich Chemical Co.	Líquido
 4-Fluorobenzonitrilo	1194-02-1	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> FN	121.1118	Aldrich Chemical Co.	Sólido
 2-Clorobenzonitrilo	873-32-5	C <sub>7</sub> H <sub>4</sub> ClN	137.5666	Alfa Aesar	Sólido

.../...



766-84-7

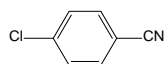
 $C_7H_4ClN$ 

137.5666

Aldrich  
Chemical Co.

Sólido

3-Clorobenzonitrilo



623-03-0

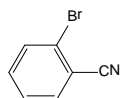
 $C_7H_4ClN$ 

137.5666

Aldrich  
Chemical Co.

Sólido

4-Clorobenzonitrilo



2042-37-7

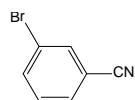
 $C_7H_4BrN$ 

182.0174

Alfa Aesar

Sólido

2-Bromobenzonitrilo



6952-59-6

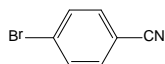
 $C_7H_4BrN$ 

182.0174

Alfa Aesar

Sólido

3-Bromobenzonitrilo



623-00-7

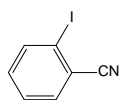
 $C_7H_4BrN$ 

182.0174

Aldrich  
Chemical  
Co.

Sólido

4-Bromobenzonitrilo



4387-36-7

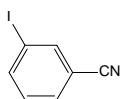
 $C_7H_4IN$ 

229.0178

Aldrich  
Chemical  
Co.

Sólido

2-Iodobenzonitrilo



69113-59-3

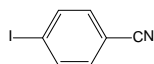
 $C_7H_4IN$ 

229.0178

Aldrich  
Chemical  
Co.

Sólido

3-Iodobenzonitrilo



3058-39-7

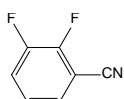
 $C_7H_4IN$ 

229.0178

Aldrich  
Chemical  
Co.

Sólido

4-Iodobenzonitrilo



21524-39-0

 $C_7H_3F_2N$ 

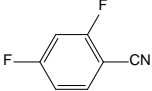
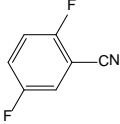
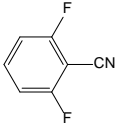
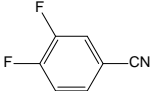
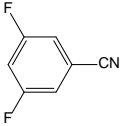
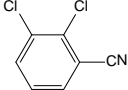
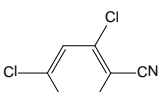
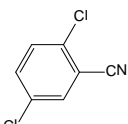
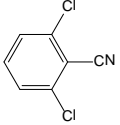
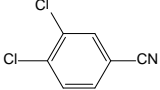
139.1022

Alfa Aesar

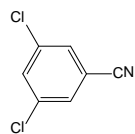
Líquido

2,3-Difluorobenzonitrilo

.../...

	3939-09-1	$C_7H_3F_2N$	139.1022	Alfa Aesar	Sólido
2,4-Difluorobenzonitrilo					
	64248-64-2	$C_7H_3F_2N$	139.1022	Aldrich Chemical Co.	Sólido
2,5-Difluorobenzonitrilo					
	1897-52-5	$C_7H_3F_2N$	139.1022	Alfa Aesar	Sólido
2,6-Difluorobenzonitrilo					
	64248-62-0	$C_7H_3F_2N$	139.1022	Alfa Aesar	Sólido
3,4-Difluorobenzonitrilo					
	64248-63-1	$C_7H_3F_2N$	139.1022	Alfa Aesar	Sólido
3,5-Difluorobenzonitrilo					
	6574-97-6	$C_7H_3Cl_2N$	172.0118	Alfa Aesar	Sólido
2,3-Diclorobenzonitrilo					
	6574-98-7	$C_7H_3Cl_2N$	172.0118	Alfa Aesar	Sólido
2,4-Diclorobenzonitrilo					
	21663-61-6	$C_7H_3Cl_2N$	172.0118	Alfa Aesar	Sólido
2,5-Diclorobenzonitrilo					
	1194-65-6	$C_7H_3Cl_2N$	172.0118	Aldrich Chemical Co.	Sólido
2,6-Diclorobenzonitrilo					
	6574-99-8	$C_7H_3Cl_2N$	172.0118	Alfa Aesar	Sólido
3,4-Diclorobenzonitrilo					

.../...



3,5-Diclorobenzonitrilo

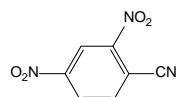
6575-00-4

 $C_7H_3Cl_2N$ 

172.0118

Alfa Aesar

Sólido



2,4-Dinitrobenzonitrilo

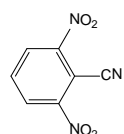
4110-33-2

 $C_7H_3N_3O_4$ 

193.1164

Aldrich  
Chemical Co.

Sólido



2,6-Dinitrobenzonitrilo

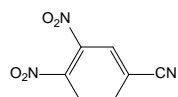
35213-00-4

 $C_7H_3N_3O_4$ 

193.1164

Alfa Aesar

Sólido



3,4-Dinitrobenzonitrilo

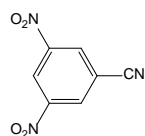
4248-33-3

 $C_7H_3N_3O_4$ 

193.1164

Alfa Aesar

Sólido



3,5-Dinitrobenzonitrilo

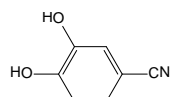
4110-35-4

 $C_7H_3N_3O_4$ 

193.1164

Alfa Aesar

Sólido



3,4-Diidroxibenzonitrilo

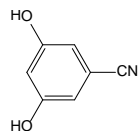
17345-61-8

 $C_7H_5NO_2$ 

135.1201

Aldrich  
Chemical  
Co.

Sólido



3,5-Diidroxibenzonitrilo

19179-36-3

 $C_7H_5NO_2$ 

135.1201

Alfa Aesar

Sólido

## 2.2. Purificação dos compostos estudados

Os compostos estudados neste trabalho foram adquiridos comercialmente com graus de pureza compreendidos entre 97.0 e 99.9%. Apesar da elevada pureza inicial apresentada por alguns compostos, a elevada sensibilidade das técnicas utilizadas neste trabalho impõe a necessidade de um grau de pureza mais elevado, idealmente superior a 99.9%, de forma a evitar que o resultado obtido seja influenciado pela contribuição das impurezas. Por este motivo, todos os compostos apresentados neste trabalho foram sujeitos a, pelo menos, uma de três técnicas de purificação:

- a) Sublimação sob pressão reduzida;
- b) Recristalização;
- c) Destilação sob pressão reduzida.

### a) Sublimação sob pressão reduzida

A instalação laboratorial utilizada consiste num sistema constituído por um balão, parcialmente submerso num banho mantido a uma temperatura controlada, ligado a uma linha de vazio. Na tubuladura do balão é colocado um adaptador que suporta a entrada de um *cold-finger*, onde no seu interior circula uma corrente de água fria ou de uma solução de etilenoglicol.

O controlo das condições de sublimação, definidas pela pressão e temperatura, permitem otimizar o processo de purificação. Todos os compostos foram sujeitos a pelo menos uma sublimação, independentemente, de serem ou não submetidos a outras técnicas de purificação, de modo a remover quaisquer partículas menos voláteis provenientes da sua síntese (p.e. catalisadores).

### b) Recristalização

A maior dificuldade encontrada no processo de purificação consistiu na elevada volatilidade de grande parte dos compostos estudados. A velocidade de sublimação, sob pressão reduzida, à temperatura ambiente, era relativamente elevada, não permitindo uma separação eficaz das impurezas do composto. Por esta razão, foi necessário recorrer a outras técnicas de purificação.

A recristalização baseia-se no facto da solubilidade de um composto, num determinado solvente, variar com a temperatura. Assim, quando a solução arrefece, a solubilidade diminui, formando-se, desta forma, os cristais. Após uma ou mais

recristalizações, todos os compostos no estado sólido foram novamente sublimados de modo a garantir que estavam devidamente secos.

c) Destilação fracionada, sob pressão reduzida

Esta técnica envolve a transformação do composto no estado líquido para o estado gasoso, seguida de um processo de condensação. Entre o processo de vaporização e de condensação foi utilizada uma coluna de vidro fracionada, permitindo separar várias fases destiladas do composto.

Os três compostos líquidos, estudados neste trabalho, foram purificados por destilação fracionada, sob pressão reduzida, na presença de pentóxido de fósforo. Para evitar a decomposição das amostras recolhidas, estas foram armazenadas sob atmosfera de azoto.

O controlo de pureza de cada composto foi verificado regularmente por cromatografia gasosa, G.C., tendo-se recorrido a um cromatógrafo da marca Hewlett Packard, modelo 4890A, equipado com um detetor de ionização FID e com uma coluna HP5 semicapilar, constituída por 5% bifenilo e 95% dimetilpolisiloxano, com 15 m de comprimento, 0.530 mm de diâmetro interno e 1.5  $\mu\text{m}$  de espessura de filme. A fase móvel é constituída por ar comprimido como gás auxiliar e azoto molecular como gás de arrasto. O hidrogénio constitui o gás de alimentação do detetor. O injetor encontra-se à temperatura de 473 K e o forno está programado da seguinte forma: temperatura inicial de 323 K durante 1 minuto, rampa de 8 K $\cdot\text{min}^{-1}$ , e temperatura final de 473 K durante 5 minutos. Como solvente utilizou-se, para todas as análises, a acetona e metanol.

Na tabela 2.2 é apresentado, para cada composto, o grau de pureza antes e depois da purificação, avaliado por cromatografia gasosa,  $P_{\text{inicial}}$  e  $P_{\text{final}}$  respetivamente, e a respetiva técnica de purificação.

**Tabela 2.2.** Detalhes da purificação dos compostos estudados e respetivos graus de pureza.

Composto	Técnica de purificação	$P_{\text{inicial}}$	$P_{\text{final}}$
		%	%
2-Fluorobenzonitrilo	• Várias destilações fracionadas, sob pressão reduzida.	99.72	99.92
3-Fluorobenzonitrilo	• Várias destilações fracionadas, sob pressão reduzida.	99.46	99.91



.../...			
4-Fluorobenzonitrilo	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sublimação sob pressão reduzida, a <math>T \approx 298</math> K, com o auxílio de uma fonte fria a <math>T \approx 263</math> K;</li> <li>Várias recristalizações em hexano.</li> </ul>	99.76	99.97
2-Clorobenzonitrilo	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sublimação sob pressão reduzida, a <math>T \approx 303</math> K, com o auxílio de uma fonte fria a <math>T \approx 263</math> K;</li> <li>Várias recristalizações em hexano e éter de petróleo.</li> </ul>	97.45	99.92
3-Clorobenzonitrilo	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sublimação sob pressão reduzida, a <math>T \approx 298</math> K, com o auxílio de uma fonte fria a <math>T \approx 263</math> K;</li> </ul>	99.98	99.99
4-Clorobenzonitrilo	<ul style="list-style-type: none"> <li>Repetidas sublimações sob pressão reduzida, a <math>T \approx 313</math> K e a <math>T \approx 298</math> K, com o auxílio de uma fonte fria, a <math>T \approx 263</math> K.</li> </ul>	99.45	99.85
2-Bromobenzonitrilo	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sublimação sob pressão reduzida, a <math>T \approx 298</math> K, com o auxílio de uma fonte fria, a <math>T \approx 303</math> K.</li> </ul>	99.94	99.96
3-Bromobenzonitrilo	<ul style="list-style-type: none"> <li>Várias recristalizações em éter de petróleo;</li> <li>Sublimação sob pressão reduzida, a <math>T \approx 298</math> K, com o auxílio de uma fonte fria, a <math>T \approx 263</math> K.</li> </ul>	99.72	99.90
4-Bromobenzonitrilo	<ul style="list-style-type: none"> <li>Repetidas sublimações sob pressão reduzida, a <math>T \approx 340</math> K.</li> </ul>	99.87	99.93
2-Iodobenzonitrilo	<ul style="list-style-type: none"> <li>Repetidas sublimações sob pressão reduzida, a <math>T \approx 298</math> K, com o auxílio de uma fonte fria, a <math>T \approx 263</math> K.</li> </ul>	99.04	99.96
3-Iodobenzonitrilo	<ul style="list-style-type: none"> <li>Repetidas sublimações sob pressão reduzida, a <math>T \approx 298</math> K, com o auxílio de uma fonte fria, a <math>T \approx 263</math> K.</li> </ul>	99.61	99.91
4-Iodobenzonitrilo	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sublimação sob pressão reduzida, a <math>T \approx 313</math> K, com o auxílio de uma fonte fria, a <math>T \approx 263</math> K.</li> </ul>	99.93	99.99
2,3-Difluorobenzonitrilo	<ul style="list-style-type: none"> <li>Várias destilações fracionadas, sob pressão reduzidas.</li> </ul>	99.66	99.97
2,4-Difluorobenzonitrilo	<ul style="list-style-type: none"> <li>Sublimação sob pressão reduzida, a <math>T \approx 298</math> K, com o auxílio de uma fonte fria, a <math>T \approx 263</math> K.</li> </ul>	99.99	99.99

.../...				
2,5-Difluorobenzonitrilo	• Repetidas sublimações sob pressão reduzida, a $T \approx 298$ K, com o auxílio de uma fonte fria, a $T \approx 263$ K.	99.87	99.96	
2,6-Difluorobenzonitrilo	• Sublimação sob pressão reduzida, a $T \approx 298$ K, com o auxílio de uma fonte fria, a $T \approx 263$ K.	99.93	99.93	
3,4-Difluorobenzonitrilo	• Repetidas sublimações sob pressão reduzida, a $T \approx 273$ K, com o auxílio de uma fonte fria, a $T \approx 263$ K.	99.87	99.94	
3,5-Difluorobenzonitrilo	• Sublimação sob pressão reduzida, a $T \approx 323$ K, com o auxílio de uma fonte fria, a $T \approx 263$ K.	99.97	99.97	
2,3-Diclorobenzonitrilo	• Sublimação sob pressão reduzida, a $T \approx 298$ K, com o auxílio de uma fonte fria, a $T \approx 263$ K; • Várias recristalizações em éter de petróleo.	99.82	99.95	
2,4-Diclorobenzonitrilo	• Repetidas sublimações sob pressão reduzida, a $T \approx 313$ K, com o auxílio de uma fonte fria, a $T \approx 263$ K; • Várias recristalizações em hexano.	99.82	99.98	
2,5-Diclorobenzonitrilo	• Sublimação sob pressão reduzida, a $T \approx 363$ K.	99.95	99.98	
2,6-Diclorobenzonitrilo	• Sublimação sob pressão reduzida, a $T \approx 360$ K.	99.95	99.99	
3,4-Diclorobenzonitrilo	• Sublimação sob pressão reduzida, a $T \approx 323$ K, com o auxílio de uma fonte fria, a $T \approx 263$ K.	99.99	99.99	
3,5-Diclorobenzonitrilo	• Repetidas sublimações sob pressão reduzida, a $T \approx 333$ K.	99.76	99.92	
2,4-Dinitrobenzonitrilo	• Sublimação sob pressão reduzida, a $T \approx 353$ K.	99.92	99.95	
2,6-Dinitrobenzonitrilo	• Sublimação sob pressão reduzida, a $T \approx 363$ K.	99.98	99.98	
3,4-Dinitrobenzonitrilo	• Repetidas sublimações sob pressão reduzida, a $T \approx 318$ K e a $T \approx 330$ K.	98.32	99.93	
3,5-Dinitrobenzonitrilo	• Repetidas sublimações sob pressão reduzida a $T \approx 318$ K, $T \approx 336$ K e a $T \approx 353$ K.	98.13	99.91	
3,4-Diidroxibenzonitrilo	• Repetidas sublimações sob pressão reduzida, a $T \approx 348$ K e a $T \approx 363$ K.	97.07	99.92	
3,5-Diidroxibenzonitrilo	• Repetidas sublimações sob pressão reduzida, a $T \approx 348$ K e a $T \approx 363$ K.	98.77	99.90	

## 2.3. Caracterização físico-química

Na tabela 2.3, encontram-se os valores das propriedades físico-químicas mais relevantes para o desenvolvimento deste trabalho, nomeadamente, a massa volúmica e temperaturas de transição de fase. Dependendo do estado físico do composto, foram apresentados valores das temperaturas de fusão ou ebulição.

Os valores das massas volúmicas dos compostos,  $\rho$ , apresentados na tabela 2.3 provêm de estudos de cristalografia raio-X descritos na literatura, da base de dados da *Royal Chemical Society*, o Chemspider<sup>[2]</sup> e de informação contida em catálogos comerciais. Para os compostos em que não foram encontrados valores de massas volúmicas na literatura, procedeu-se à medição aproximada da massa e volume de pastilhas cilíndricas devidamente prensadas, e pesadas numa balança analítica Mettler Toledo AG 245 (com uma precisão de  $\pm 10^{-5}$  g). As dimensões das pastilhas (diâmetro,  $2r$ , e altura,  $h$ ) foram medidas com um palmer digital, 323–511 N Mitutoyo, possibilitando a determinação dos respetivos volumes,  $V$ , de acordo com a seguinte expressão:

$$V = \pi r^2 \cdot h \quad (2.1)$$

Para evitar a dependência do meio onde se realiza a pesagem, em cada experiência calorimétrica, o valor da massa registado na balança é corrigido para o valor de massa em vácuo, utilizando a massa volúmica de cada composto,  $\rho$ . O ar foi o meio das pesagens realizadas neste trabalho, apresentando uma  $\rho_{\text{ar}} = 1.2 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ , a 101.325 kPa, 293.15 K e 50% de humidade relativa.

**Tabela 2.3.** Características físico-químicas dos derivados do benzonitrilo estudados.

Composto	Estado Físico	$\frac{\rho}{\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}}$	$\frac{T_{\text{fus.}}}{\text{K}}$	$\frac{T_{\text{ebul.}}}{\text{K}}, \frac{\rho}{\text{hPa}}$
2-Fluorobenzonitrilo	Líquido	1.116 <sup>[3]</sup>	257.15 <sup>[4]</sup>	363 K, 28 hPa <sup>[3]</sup>
3-Fluorobenzonitrilo	Líquido	1.133 <sup>[3]</sup>	285.7 <sup>[5]</sup> 257 <sup>[6]</sup>	455 - 456 K, 1 hPa <sup>[3]</sup>
4-Fluorobenzonitrilo	Sólido	1.319 <sup>[7]</sup>	305 – 307 <sup>[3]</sup> 311.7 <sup>[5]</sup>	---
2-Clorobenzonitrilo	Sólido	1.432 <sup>[8]</sup>	316-318 <sup>[11]</sup> 315-318 <sup>[3]</sup>	---

.../...				
3-Clorobenzonitrilo	Sólido	1.278 <sup>[9]</sup>	311-313 <sup>[3]</sup> 312-313 <sup>[11]</sup>	---
4-Clorobenzonitrilo	Sólido	1.433 <sup>[10]</sup>	363-366 <sup>[3]</sup> 363-367 <sup>[11]</sup>	---
2-Bromobenzonitrilo	Sólido	1.824 <sup>[8]</sup>	326-330 <sup>[3]</sup> 326-329 <sup>[3]</sup>	---
3-Bromobenzonitrilo	Sólido	1.562 <sup>[11]</sup>	311- 312 <sup>[12]</sup> 311-313 <sup>[3]</sup> 310-314 <sup>[11]</sup>	---
4-Bromobenzonitrilo	Sólido	1.821 <sup>[10]</sup>	382 <sup>[12]</sup> 383 – 388 <sup>[3]</sup> 384 – 388 <sup>[11]</sup>	---
2-Iodobenzonitrilo	Sólido	2.030 <sup>[13]</sup>	324 – 328 <sup>[3]</sup>	---
3-Iodobenzonitrilo	Sólido	2.205 <sup>[14]</sup>	313 – 316 <sup>[3]</sup> 311 – 315 <sup>[11]</sup>	---
4-Iodobenzonitrilo	Sólido	2.154 <sup>[10]</sup>	397 – 401 <sup>[3]</sup> 398 – 400 <sup>[11]</sup>	---
2,3-Difluorobenzonitrilo	Líquido	1.254 <sup>[11]</sup>	---	460 - 461 K, 1 hPa <sup>[11]</sup>
2,4-Difluorobenzonitrilo	Sólido	1.432	320 – 322 <sup>[3]</sup> 316 – 321 <sup>[11]</sup>	---
2,5-Difluorobenzonitrilo	Sólido	1.469	306 – 308 <sup>[3]</sup> 304 – 308 <sup>[11]</sup>	---
2,6-Difluorobenzonitrilo	Sólido	1.505 <sup>[15]</sup>	298 – 301 <sup>[3]</sup> 301 – 305 <sup>[11]</sup>	---
3,4-Difluorobenzonitrilo	Sólido	1.387	325 – 327 <sup>[3]</sup> 321 – 325 <sup>[11]</sup>	---
3,5-Difluorobenzonitrilo	Sólido	1.506 <sup>[16]</sup>	357 – 359 <sup>[3]</sup> 356 – 361 <sup>[11]</sup>	---
2,3-Diclorobenzonitrilo	Sólido	1.404 <sup>[17, a]</sup>	333 – 337 <sup>[3]</sup> 333 – 338 <sup>[11]</sup>	---
2,4-Diclorobenzonitrilo	Sólido	1.404 <sup>[18, a]</sup>	330 – 334 <sup>[11]</sup>	---
2,5-Diclorobenzonitrilo	Sólido	1.404 <sup>[19, a]</sup>	401 – 405 <sup>[3]</sup> 401 – 404 <sup>[11]</sup>	---
2,6-Diclorobenzonitrilo	Sólido	1.623 <sup>[20]</sup>	417.24 <sup>[21]</sup> 416.7 <sup>[22]</sup> 416 – 419 <sup>[3]</sup> 416 – 420 <sup>[11]</sup>	---

.../...				
3,4-Diclorobenzonitrilo	Sólido	1.404 <sup>[23,a]</sup>	347 – 351 <sup>[3]</sup> 342 – 347 <sup>[11]</sup>	---
3,5-Diclorobenzonitrilo	Sólido	1.404 <sup>[24,a]</sup>	373 – 376 <sup>[3]</sup>	---
2,4-Dinitrobenzonitrilo	Sólido	1.50 <sup>b</sup>	373 – 376 <sup>[3]</sup>	---
2,6-Dinitrobenzonitrilo	Sólido	1.555 <sup>[25,a]</sup>	419 – 423 <sup>[11]</sup>	---
3,4-Dinitrobenzonitrilo	Sólido	1.53 <sup>b</sup>	361 – 365 <sup>[11]</sup>	---
3,5-Dinitrobenzonitrilo	Sólido	1.652 <sup>[9]</sup>	399 – 403 <sup>[3]</sup> 400 – 403 <sup>[11]</sup>	---
3,4-Diidroxibenzonitrilo	Sólido	1.43 <sup>[26,a]</sup>	428 – 432 <sup>[3]</sup> 426 – 429 <sup>[11]</sup>	---
3,5-Diidroxibenzonitrilo	Sólido	1.43 <sup>[27,a]</sup>	458 – 463 <sup>[11]</sup>	---

<sup>a</sup> Valor estimado por ACD/Labs (PhysChem Suite)

<sup>b</sup> Valor estimado a partir da massa e dimensões de uma pastilha.

A análise térmica dos derivados do benzonitrilo, apresentados neste capítulo, foi realizada por calorimetria diferencial de varrimento, cujos resultados experimentais e respetivos procedimentos se encontram descritos no capítulo 6 desta dissertação.

Neste trabalho os isómeros monohalogenados do benzonitrilo foram caracterizados eletronicamente por espectroscopia de UV-Vis, sendo os resultados obtidos apresentados e discutidos no capítulo 8 (figuras 8.12-8.16). Os espectros de UV-Vis foram obtidos utilizando um espectrofotómetro Agilent 8453 UV-Visible Spectroscopy System, com um suporte termostaticado para a célula. As análises espectrofotométricas foram efetuadas a  $T = 298\text{ K}$ , com um varrimento do comprimento de onda de 190 nm a 500 nm, utilizando células de quartzo. Antes da medição de cada composto foi realizada uma medição com a célula contendo apenas o solvente correspondente à linha de base. A exatidão do comprimento de onda do espectrofotómetro foi testada através da medição de uma solução teste de cafeína ( $10\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ).

As soluções utilizadas nas experiências, de cada um dos compostos, foram obtidas por diluição rigorosa de uma massa conhecida em diclorometano. No caso do isómero 4-iodobenzonitrilo, foram realizados ensaios em mais dois solventes: etanol e hexano. Na tabela 2.4, encontram-se registadas as concentrações utilizadas para cada isómero

**Tabela 2.4.** Concentrações, em  $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , das soluções diluídas, à temperatura de 298 K, para isômeros monohalogenados do benzonitrilo.

Halogénio	F	Cl	Br	I
2-Halobenzonitrilo	$6.440 \times 10^{-5}{}^a$	$2.207 \times 10^{-4}{}^a$	$1.703 \times 10^{-4}{}^a$	$1.973 \times 10^{-4}{}^a$
3-Halobenzonitrilo	$7.464 \times 10^{-5}{}^a$	$2.291 \times 10^{-4}{}^a$	$1.879 \times 10^{-4}{}^a$	$2.507 \times 10^{-4}{}^a$
4-Halobenzonitrilo	$4.525 \times 10^{-5}{}^a$	$2.050 \times 10^{-4}{}^a$	$2.637 \times 10^{-4}{}^a$	$1.708 \times 10^{-4}{}^a$
				$6.831 \times 10^{-5}{}^b$
				$1.256 \times 10^{-4}{}^c$

<sup>a</sup> Soluções diluídas em diclorometano;<sup>b</sup> Soluções diluídas em etanol;<sup>c</sup> Soluções diluídas em hexano.

## 2.4. Substâncias de referência utilizadas

A calibração é um procedimento obrigatório e periódico que permite avaliar o desfasamento entre o valor medido por um determinado equipamento e valor correto.

A tabela 2.5 reúne os calibrantes e substâncias testes, recomendados por Sabbah *et al.* <sup>[28]</sup> e utilizados neste trabalho para cada equipamento. Todos os compostos foram adquiridos comercialmente e utilizados sem purificação prévia.

**Tabela 2.5.** Características e origem das substâncias de referência utilizadas.

Composto	CAS	$\frac{MM}{\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}$	Origem Comercial	Equipamento
Ácido benzoico	65-85-0	122.1213	NIST Standard Reference Material 39j <sup>[29]</sup>	CC; DSC
Iodo ressublimado	7553-56-2	253.8089	Aldrich Chemical Co. 99,9%	CC
Naftaleno	91-20-3	128.1705	Aldrich Chemical Co. 99,9%	MCC
<i>n</i> -Undecano	1120-21-4	156.3083	Aldrich Chemical Co. $\geq 99,9\%$	MCC
<i>o</i> -Terfenilo	84-15-1	230.3038	Aldrich Chemical Co. 99,9%	DSC
Índio	7440-74-6	114.818	Aldrich Chemical Co. $\geq 99,9\%$	DSC

.../...

Trifenileno	217-59-4	228.2879	Aldrich Chemical Co., BCR <sup>®</sup> certified Reference Material	DSC
Estanho	7440-31-5	118.710	Aldrich Chemical Co. ≥ 99,9%	DSC
Perileno	198-55-0	252.3093	Aldrich Chemical Co. 99,9%	DSC
Chumbo	7439-92-1	207.2	Aldrich Chemical Co. ≥ 99,9%	DSC
Zinco	7440-66-6	65.38	Aldrich Chemical Co. ≥ 99,9%	DSC

CC – Calorimetria de Combustão

DSC – Calorimetria diferencial de varrimento

MCC – Microcalorimetria Calvet

## Referências

- [1] M.E. Wieser, T.B. Coplen *Pure Appl. Chem.* **2011**, 83, 359-396.
- [2] Chemspider: <http://www.chemspider.com/> (Janeiro 2013)
- [3] Sigma-Aldrich Co., On-line catalogo, <http://www.aldrich.com>, Portugal (Janeiro 2013)
- [4] Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment, Aldrich Chemical Company, **2007-2008**.
- [5] V. Vasylyeva, K. Merz *Cryst. Growth Des.* **2010**, 10, 4250-4255.
- [6] Physical Properties Database; Syracuse Research Corporation of Syracuse: New York.
- [7] D. Britton, W.B. Gleason *Acta Cryst.* **1997**, B33, 3926-3928.
- [8] D. Britton *Acta Cryst.* **2007**, C63, o14–o16.
- [9] C.L. Yaws, D.H. Chen, *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*, editor: C.L. Yaws, William Andrew Inc., New York, **2008** (Capítulo 5)
- [10] G.R. Desiraju, R.L. Harlow *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6757–6764.
- [11] Alfa Aesar, On-line catalogo, Portugal (Janeiro 2013). <<http://www.alfa.com/>>.
- [12] S.M. Donaghy, Dictionary of Organic Compounds: Fifth Edition, Chapman and Hall, New York, **1982**.
- [13] S. Lam, D. Britton *Acta Cryst* **1974**, B30, 1119-1120.
- [14] K. Merz *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 1615-1619.
- [15] D. Britton *Acta Cryst.* **2004**, E60, o2189-o2190.
- [16] D. Britton *Acta Cryst.* **2002**, E58, o840-o841.
- [17] <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.643679> (Janeiro 2013)
- [18] <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.73123> (Janeiro 2013)
- [19] <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.80307> (Janeiro 2013)
- [20] D. Britton, W.E. Noland, M.J. Pinnow, *Acta Cryst.* **2000**, B56, 822-827.

- [21] J.R. Donnelly, L.A. Drewes, R.L. Johnson, W.D. Munslow, K.K. Knapp, G.W. Sovocool *Thermochim. Acta* **1990**, 167, 155-187.
- [22] C. Plato, A.R. Glasgow Jr. *Anal. Chem.* **1969**, 41, 330-336.
- [23] <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.73124> (Janeiro 2013)
- [24] <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.73125> (Janeiro 2013)
- [25] <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.454200> (Janeiro 2013)
- [26] <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.78535> (Janeiro 2013)
- [27] <http://www.chemspider.com/Chemical-Structure.79349> (Janeiro 2013)
- [28] R. Sabbah, A. Xu-wu, J.S. Chickos, M.L. Leitão, M.V. Roux, L.A. Torres *Thermochim. Acta* **1999**, 33, 193–204.
- [29] Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j, Benzoic Acid Calorimetric Standard, NIST, Gaithersburg, **1995**.



# **CALORIMETRIA DE COMBUSTÃO**



## **CAPÍTULO 3**



## 3. Calorimetria de combustão

Neste capítulo são apresentados os fundamentos teóricos de calorimetria de combustão comuns aos dois tipos de sistemas calorimétricos utilizados neste trabalho, uma breve descrição dos equipamentos utilizados e os resultados experimentais obtidos. Este tipo de calorimetria permitiu determinar a entalpia molar de formação, no estado condensado, dos compostos em estudo.

### 3.1. Fundamentos teóricos

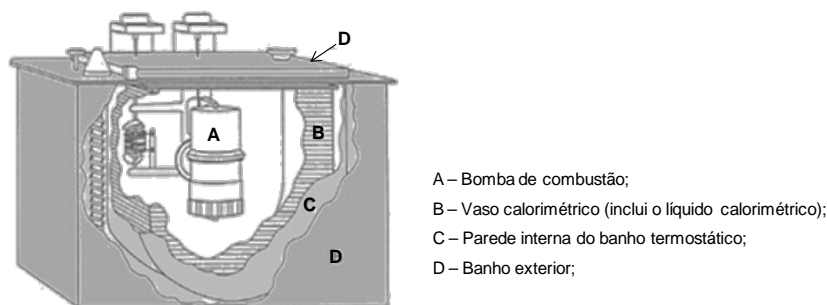
A calorimetria de combustão é um método que permite medir a quantidade de energia, a volume constante, envolvida na oxidação completa de um composto, sólido ou líquido, sob condições rigorosamente conhecidas, nomeadamente, pressão, temperatura, composição, volume e massa de cada fase presente. A caracterização rigorosa dos estados inicial e final de cada experiência calorimétrica assegura a reprodutibilidade e credibilidade dos resultados experimentais. Posteriormente, a energia envolvida na reação de combustão é corrigida para as condições do estado padrão, a uma pressão de 0.1 MPa, e para uma temperatura de referência de 298.15 K.

Nesta dissertação, os fundamentos teóricos da calorimetria de combustão serão abordados em três partes complementares:

- a) a parte calorimétrica, correspondente à determinação precisa da variação de energia associada à reação de combustão;
- b) a parte química que permite a caracterização precisa do estado inicial e final;
- c) a correção para as condições do estado padrão.

#### 3.1.1. Sistema calorimétrico de calorimetria de combustão

Na figura 3.1 está esquematizado um sistema calorimétrico típico de calorimetria de combustão de bomba. O vaso calorimétrico (B) contém a bomba de combustão (A) e um fluido que envolve a bomba de combustão, no qual um sensor de temperatura se encontra imerso. Este fluido consiste, geralmente, numa quantidade rigorosamente conhecida de água, onde é detetada a variação da temperatura devido à reação de combustão de um composto.



**Figura 3.1.** Representação do sistema calorimétrico de calorimetria de combustão <sup>[1]</sup>

A bomba de combustão (A) é um recipiente metálico fechado, adequado para suportar elevadas pressões. A reação de combustão de uma substância ocorre no interior na bomba de combustão (A), numa atmosfera oxidante, após a ignição da amostra, pela descarga da corrente elétrica de um condensador. A composição química do composto em estudo determina o uso da bomba em sistema rotativo ou estático.

O vaso calorimétrico (B) é totalmente colocado por um banho exterior (D), mantido a uma temperatura constante ao longo de toda a experiência calorimétrica.

Na prática, a energia envolvida no processo de combustão corresponde ao calor,  $Q$ , que flui entre a bomba de combustão (A) e o líquido contido vaso calorimétrico (B), num determinado intervalo de tempo,  $t$ , sendo esse fluxo de calor função da diferença entre as temperaturas do vaso calorimétrico e do banho exterior,  $\Delta T$  – equação 3.1.

$$\frac{dQ}{dt} = f(\Delta T) \quad (3.1)$$

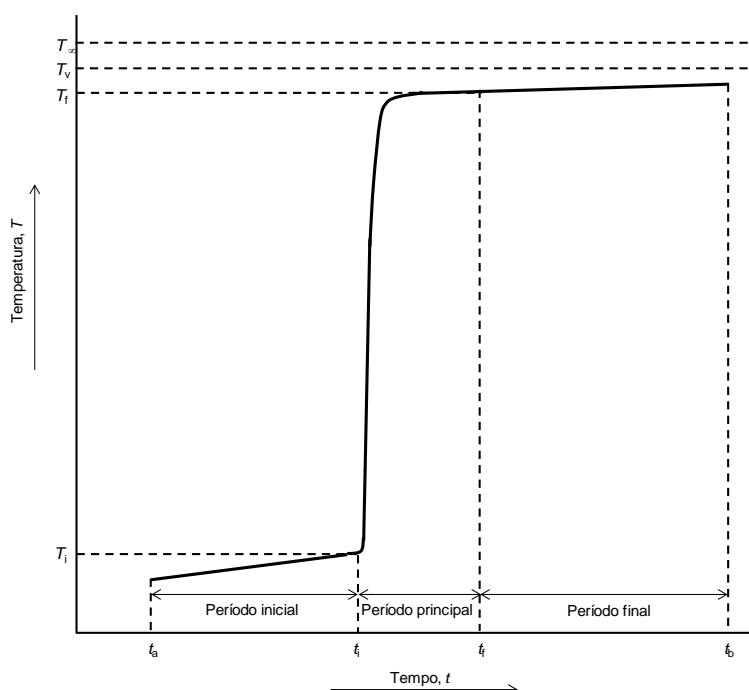
Quando ocorre a ignição da amostra, uma grande quantidade de energia é libertada em poucos segundos, refletindo-se num  $\frac{dQ}{dt}$  elevado. Este processo traduz-se numa brusca variação de temperatura no líquido calorimétrico do vaso calorimétrico (B), havendo trocas de calor com o banho exterior (D). Desta forma a condição adiabática, não pode ser atingida.

Os calorímetros de combustão utilizados neste trabalho são do tipo isoperibol, sendo a temperatura do banho exterior,  $T_v$ , é mantida constante, e a quantidade de calor transferida entre do vaso calorimétrico (B) e o banho exterior (D) obedece à Lei de Arrefecimento de Newton <sup>[2]</sup>. Neste tipo de calorímetro, as trocas de calor entre o vaso calorimétrico e o banho exterior são rigorosamente conhecidas, dependendo da diferença entre as temperaturas do banho exterior,  $T_v$ , e do vaso calorimétrico,  $T_c$ .

### 3.1.2. Variação da temperatura num ensaio calorimétrico

Num calorímetro de combustão do tipo isoperibol, as trocas de calor entre o vaso calorimétrico e o banho exterior interferem na variação da temperatura do líquido calorimétrico, registada durante toda a experiência.

Na figura 3.2 está representada uma curva típica da variação da temperatura do vaso calorimétrico ao longo de uma experiência de combustão.



**Figura 3.2.** Curva típica  $temperatura = f(tempo)$  de uma experiência de combustão num calorímetro do tipo isoperibol.  $t_a$ ,  $t_b$  – instante de tempo inicial e final de um ensaio, respetivamente;  $t_i$ ,  $t_f$  – instante de tempo inicial e final do período principal, respetivamente;  $T_i$ ,  $T_f$  – temperatura do líquido calorimétrico no instante inicial e final do período principal, respetivamente;  $T_v$  – temperatura do banho exterior;  $T_\infty$  – temperatura de convergência

No termograma, apresentado na figura 3.2, destacam-se três períodos:

- Período inicial (secção  $t_a$  a  $t_i$ ), onde a variação de temperatura observada é apenas devida ao calor resultante da agitação do líquido calorimétrico e às trocas de calor entre o vaso calorimétrico e o banho exterior;
- Período principal (secção  $t_i$  a  $t_f$ ), onde se dá a ignição da amostra e, conseqüentemente, verifica-se um aumento brusco da temperatura. A contribuição

dos efeitos térmicos anteriormente mencionados também está incluída na variação de temperatura neste período. No caso da calorimetria de combustão de bomba rotativa, o calor gerado pela rotação da bomba também contribui termicamente para esse aumento de temperatura.

- Período final (secção  $t_i$  a  $t_b$ ), no qual a variação da temperatura volta a ser apenas devida à agitação do líquido calorimétrico e às trocas de calor entre o vaso calorimétrico e o banho exterior. No caso de se tratar da calorimetria de combustão em bomba rotativa, o calor associado à rotação da bomba também é contabilizado neste período.

Como referido anteriormente, a diferença entre as temperaturas do líquido calorimétrico no instante final e no instante inicial do período principal,  $(T_f - T_i)$ , não corresponde apenas à contribuição térmica da reação de combustão em estudo. Para determinar a variação de temperatura apenas devida à reação de combustão da amostra é necessário calcular um termo corretivo,  $\Delta T_{\text{corr}}$ , que quantifique as contribuições térmicas devidas às trocas de calor entre o vaso calorimétrico e as vizinhanças, bem como o calor libertado pela agitação do líquido calorimétrico e a rotação da bomba, se for o caso. A equação (3.2) permite o cálculo da variação da temperatura adiabática,  $\Delta T_{\text{ad}}$ , referente à reação de combustão em estudo, na ausência dos efeitos térmicos referidos.

$$\Delta T_{\text{ad}} = (T_f - T_i) - \Delta T_{\text{corr}} \quad (3.2)$$

### 3.1.2.1. A curva típica $T = f(t)$

Os valores das temperaturas do instante inicial e final do período principal,  $T_i$  e  $T_f$ , do termo corretivo,  $\Delta T_{\text{corr}}$ , e da variação da temperatura adiabática,  $\Delta T_{\text{ad}}$ , utilizados no tratamento de resultados desta dissertação, foram obtidos com recurso ao programa “LabTermo”<sup>[3]</sup>. O método de cálculo deste programa foi descrito por Coops e seus colaboradores<sup>[4]</sup>, sendo apresentado com detalhe de seguida.

#### a) Períodos inicial e final:

O aumento da temperatura observado pode ser calculado através da equação (3.3), onde se assume que o aumento da temperatura do líquido calorimétrico devido à agitação,  $u$ , é constante, e o aumento da temperatura devido às fugas térmicas é proporcional à

diferença das temperaturas entre o banho exterior e o vaso calorimétrico,  $(T_v - T_c)$ , a que está associada uma constante de arrefecimento do calorímetro,  $k$ .

$$\frac{dT}{dt} = u + k(T_v - T_c) \quad (3.3)$$

Para um período de tempo infinito,  $t = t_\infty$ , na ausência de quaisquer alterações no sistema, o líquido calorimétrico atinge uma temperatura limite, designada por temperatura de convergência ( $T_\infty$ , figura 3.2). Quando  $T_c = T_\infty$ , o termo  $\frac{dT}{dt}$  da equação (3.3) anula-se, e da substituição da equação (3.3) resulta a equação (3.4).

$$T_v = T_\infty - \frac{u}{k} \quad (3.4)$$

Por outro lado, substituindo (3.4) em (3.3), obtém-se a relação (3.5).

$$\frac{dT}{dt} = k(T_\infty - T_c) \quad (3.5)$$

A expressão (3.3) pode ser aplicada para descrever os períodos inicial,  $g_i$ , e final,  $g_f$ , como representa a equação (3.6) e (3.7), respetivamente.

$$g_i = \left( \frac{dT}{dt} \right)_i = u + k(T_v - T_c) \quad (3.6)$$

$$g_f = \left( \frac{dT}{dt} \right)_f = u + k(T_v - T_c) \quad (3.7)$$

No período final, em calorimetria de combustão de bomba rotativa, deve de ser contabilizada a energia relativa ao calor gerado pela rotação da bomba,  $r$ , constante ao longo do tempo:

$$g_f = \left( \frac{dT}{dt} \right)_f = u + r + k(T_v - T_c) \quad (3.8)$$

Para um período de tempo infinito, a temperatura do líquido calorimétrico,  $T_c$ , nos períodos inicial e final, tendem a convergir para  $T_{\infty,i}$  e  $T_{\infty,f}$ , respetivamente.

Combinando as expressões (3.6) e (3.8), obtêm-se as constantes  $u$  e  $r$ :

$$u = k (T_{\infty,i} - T_v) \quad (3.9)$$

$$r = k (T_{\infty,f} - T_{\infty,i}) \quad (3.10)$$

Rearranjado as expressões (3.6) e (3.8) e substituindo os valores de  $u$  e  $r$ , calculados pelas expressões (3.9) e (3.10), resultam as expressões (3.11) e (3.12).

$$g_i = \left( \frac{dT}{dt} \right)_i = k (T_{\infty,i} - T_c) \quad (3.11)$$

$$g_f = \left( \frac{dT}{dt} \right)_f = k (T_{\infty,f} - T_c) \quad (3.12)$$

Para minimizar os erros na interpolação das derivadas  $\frac{dT}{dt}$ ,  $T_c$  é substituído pelas temperaturas médias dos períodos inicial e final,  $T_{m,i}$  e  $T_{m,f}$ , respetivamente. Assim, as expressões (3.11) e (3.12) podem ser transformadas nas expressões (3.13) e (3.14).

$$T_{\infty,i} = T_{m,i} + \frac{g_i}{k} \quad (3.13)$$

$$T_{\infty,f} = T_{m,f} + \frac{g_f}{k} \quad (3.14)$$

Subtraindo a expressão (3.13) à (3.14), a constante de arrefecimento,  $k$ , pode ser definida pela expressão (3.15).

$$k = \frac{g_f - g_i}{T_{\infty,f} - T_{\infty,i} + T_{m,f} - T_{m,i}} \quad (3.15)$$

As expressões (3.13), (3.14) e (3.15) derivam de (3.11) e (3.12), duas expressões exponenciais. Para intervalos de tempo curtos, como podem ser considerados os períodos inicial e final, admite-se que a variação da temperatura ao longo do tempo apresenta um comportamento linear. Na prática, os períodos inicial e final são também definidos por



estreitas gamas de temperatura, semelhantes às experiências de calibração, de modo a minimizar o erro introduzido por aquela aproximação <sup>[5]</sup>. Por aplicação do método dos mínimos quadrados aos resultados obtidos da temperatura do líquido calorimétrico em função do tempo, os parâmetros  $g_i$  e  $g_f$  são calculados e as temperaturas  $T_{m,i}$  e  $T_{m,f}$  são extrapoladas a partir dos respetivos períodos.

*b) Período principal:*

O parâmetro  $\Delta T_{\text{corr}}$  pode ser calculado através da integração da equação (3.5) no intervalo de tempo do período principal, entre  $t_i$  e  $t_f$ , (equação (3.16)), considerando a temperatura média,  $T_m$ , calculada pelo teorema do valor médio, apresentado na expressão (3.17):

$$\Delta T_{\text{corr}} = k \int_{t_i}^{t_f} (T_{\infty} - T) dt = k (T_{\infty} - T_m) (t_f - t_i) \quad (3.16)$$

$$T_m = \frac{1}{t_f - t_i} \int_{t_i}^{t_f} T(t) dt \quad (3.17)$$

O período principal é iniciado no momento da ignição da amostra,  $t_i$ . No entanto, o final do período principal,  $t_f$ , varia com a natureza do composto, comprometendo a viabilidade do resultado final, se  $t_f$  for definido prematuramente. Dada a inexistência de uma expressão analítica simples que descreva a função  $T = f(t)$ , no período principal, o valor de  $T_m$  pode ser determinado pelo método de Regnault-Pfaundler, designado também por método dos trapézios <sup>[1,4,6]</sup>. Este método extrapola as curvas do período inicial e final, considerando-as lineares e intersectando-as com a linha do período principal. Seguidamente, por aproximação geométrica, este método divide a área abaixo da curva da variação da temperatura, em função do tempo, por um número adequado de trapézios. A cada trapézio é associada uma temperatura média,  $(T_m', T_m'', \dots)$ , correspondente à do valor médio da base do trapézio  $(a, b, c, \dots)$ . O valor de  $T_m$  corresponde à média pesada dos valores de  $T_m'$ :

$$T_m = \frac{aT_m' + bT_m'' + cT_m''' + \dots}{a + b + c + \dots} \quad (3.18)$$

No caso da calorimetria de combustão de bomba rotativa, é necessário dividir a expressão (3.15) em duas parcelas no instante em que a rotação da bomba teve início,  $t_r$ , que definam o período principal antes e depois da rotação da bomba de combustão:

$$\Delta T_{\text{corr}} = k \int_{t_i}^{t_r} (T_{\infty,i} - T) dt + k \int_{t_r}^{t_f} (T_{\infty,f} - T) dt. \quad (3.19)$$

No entanto, Good *et al.*<sup>[7]</sup> demonstraram que quando a rotação da bomba é iniciada no instante de tempo em que a variação de temperatura corresponde a cerca de 63 % da variação total observada no período principal,  $t_r$  encontra-se bastante próximo do instante de tempo correspondente à temperatura média,  $t_m$ . Em calorimetria de combustão em bomba rotativa, o valor de  $T_m$  é calculado igualmente pela expressão (3.17) e se a rotação for iniciada no instante de tempo correspondente à temperatura determinada pela expressão (3.20) e mantida até o final da experiência, a correção devida a este efeito é automaticamente incluída nas correções já consideradas pela expressão (3.16).

$$T_r = 0.63 (T_f - T_i) \quad (3.20)$$

### 3.1.3. Calibração do sistema calorimétrico

A calibração do sistema calorimétrico é um procedimento obrigatório e periódico que permite determinar o equivalente energético do calorímetro,  $E$ , definido na equação (3.21). Este procedimento avalia relação entre a quantidade de energia,  $Q$ , adicionada a um sistema calorimétrico fixo e a respetiva variação da temperatura adiabática,  $\Delta T_{\text{ad}}$ .

$$E = \frac{Q}{\Delta T_{\text{ad}}} \quad (3.21)$$

O equivalente energético do sistema calorimétrico poder ser determinado por calibração elétrica ou por calibração química. A calibração elétrica, descrita por Coops *et al.*<sup>[4]</sup>, baseia-se na medição direta do equivalente energético do sistema calorimétrico através da dissipação de uma quantidade de energia elétrica rigorosamente conhecida, por efeito Joule, durante um determinado período de tempo, provocando uma variação de temperatura do líquido calorimétrico. A dificuldade de execução e a exigência de um equipamento mais elaborado são as desvantagens deste método de calibração, estando a sua aplicação restrita, essencialmente, a Laboratórios de Certificação.

A maioria dos calorímetros de combustão do tipo isoperibol é calibrada quimicamente, avaliando a variação da temperatura devida ao calor libertado pela combustão de uma substância padrão de referência, cuja energia mássica de combustão,  $\Delta_c u$ , é rigorosamente conhecida e determinada por Laboratórios de Certificação.

### 3.1.3.1. Calibração química do sistema calorimétrico

Uma substância padrão de referência em calorimetria de combustão tem que obedecer aos seguintes requisitos <sup>[4]</sup>:

- Elevado grau de pureza;
- Não ser sensível ao ar e à luz;
- Não ser hidróscópica;
- Ser pouco volátil à temperatura ambiente;
- Ser facilmente comprimida sob forma de pastilhas;
- Apresentar reação de combustão completa, em atmosfera de oxigénio.

Os sistemas calorimétricos de combustão utilizados neste trabalho foram calibrados quimicamente com ácido benzoico, cuja energia mássica de combustão,  $\Delta_c u(\text{AB, cert}) = -(26434 \pm 3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  <sup>[8]</sup>, foi determinada pelo Laboratório de Certificação NBS Standard Reference Material, sob as condições de certificação:

- Reação de combustão realizada numa bomba de volume constante, em oxigénio à pressão de 3.04 MPa e à temperatura de 298.15 K;
- Massas de ácido benzóico e de água colocadas no interior da bomba, expressas em gramas, são três vezes superiores ao valor numérico do volume interno da bomba, expresso em decímetros cúbicos.

A energia mássica de combustão do ácido benzoico para as condições de bomba,  $\Delta_c u(\text{AB})$ , é calculado a partir do valor certificado,  $\Delta_c u(\text{AB, cert})$ , aplicando a correção proposta por Coops *et al.* <sup>[4]</sup> e Jessup <sup>[9]</sup>:

$$\Delta_c u(\text{AB}) = f \Delta_c u(\text{AB, cert}) \quad (3.22)$$

onde

$$f = 1 + 10^{-6} \left[ 197.38465(p - 3.04) + 42 \left( \frac{m_{AB}}{V} - 3 \right) + 30 \left( \frac{m_{H_2O}}{V} - 3 \right) - 45(T - 298.15) \right] \quad (3.23)$$

Na expressão (3.23):

$p$  representa a pressão inicial, em MPa;

$m_{AB}$  representa a massa de ácido benzoico, em g;

$m_{H_2O}$  representa a massa de água colocada no interior da bomba, em g;

$T$  representa a temperatura à qual a reação de combustão é referida, em K.

O erro máximo associado aos valores  $f$  não será superior a  $15 \times 10^{-6}$  [4,10] para a gama de variáveis apresentadas nas expressões (3.24), (3.25), (3.26) e (3.27).

$$2.03 \text{ MPa} < p < 4.05 \text{ MPa} \quad (3.24)$$

$$2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} < \left( \frac{m_{AB}}{V} - 3 \right) < 4 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (3.25)$$

$$2 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} < \left( \frac{m_{H_2O}}{V} - 3 \right) < 4 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3} \quad (3.26)$$

$$293.15 \text{ K} < T < 303.15 \text{ K} \quad (3.27)$$

As condições experimentais utilizadas na combustão de um composto devem de ser semelhantes às condições praticadas nas experiências de calibração de modo a minimizar erros sistemáticos.

### 3.1.3.2. Equivalente energético do sistema calorimétrico, determinado por calibração química.

Na determinação do equivalente energético,  $E$ , através da reação de combustão de ácido benzoico à que considerar os equivalentes relativos aos estados inicial e final,  $E_i$  e  $E_f$ , respetivamente, dado que os reagentes presentes na bomba de combustão são transformados em produtos de reação, com diferentes capacidades caloríficas.

Os equivalentes energéticos  $E_i$  e  $E_f$ , traduzidos nas equações (3.28) e (3.29), podem ser divididos em duas parcelas, em que  $\varepsilon_i$  e  $\varepsilon_f$ , correspondem às contribuições energéticas

dos conteúdos inicial e final, respetivamente, da reação de combustão, e  $\varepsilon_{\text{cal}}$  corresponde ao equivalente energético do sistema calorimétrico sem os conteúdos da bomba. De referir que o parâmetro  $\varepsilon_{\text{cal}}$  se mantém constante de experiência para experiência, para uma massa base de líquido calorimétrico.

$$E_i = \varepsilon_{\text{cal}} + \varepsilon_i \quad (3.28)$$

$$E_f = \varepsilon_{\text{cal}} + \varepsilon_f \quad (3.29)$$

Na prática, a massa de água que é colocada no interior do vaso calorimétrico pode diferir ligeiramente da massa de água usada para definir  $\varepsilon_{\text{cal}}$ , pelo que é necessário adicionar às expressões (3.28) e (3.29) uma correção energética associada a essa diferença de massa, baseada na capacidade calorífica, a pressão constante, da água, no estado líquido:  $\Delta m(\text{H}_2\text{O}) \cdot c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ .

Os valores dos equivalentes  $\varepsilon_i$  e  $\varepsilon_f$  são definidos, para cada experiência de calibração, como o somatório de capacidades caloríficas <sup>[4]</sup> das espécies presentes nos estados inicial e final, respetivamente, através das expressões (3.30) e (3.31).

$$\begin{aligned} \varepsilon_i = & 21.154 \, n_i(\text{O}_2) + 4.171 \, m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + 1.21 \, m(\text{AB}, \text{cr}) + 2301 \, n_i(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) \\ & + 0.136 \, m(\text{Pt}, \text{cr}) + 1.2 \, m(\text{alg}) \end{aligned} \quad (3.30)$$

$$\begin{aligned} \varepsilon_f = & 21.154 \, n_f(\text{O}_2) + 2301 \, n_f(\text{H}_2\text{O}, \text{g}) + 30.338 \, n(\text{CO}_2, \text{g}) \\ & + 0.136 \, m(\text{Pt}, \text{cr}) + c_v(\text{sol}) \cdot m(\text{sol}) \end{aligned} \quad (3.31)$$

Nas expressões (3.30) e (3.31), o significado dos símbolos é o seguinte:

$n_i(\text{O}_2)$ , $n_i(\text{H}_2\text{O}, \text{g})$	representam as quantidades iniciais de oxigénio e água, na fase gasosa, respetivamente;
$m(\text{H}_2\text{O}, \text{l})$ , $m(\text{AB}, \text{cr})$ , $m(\text{alg})$	representam as massas iniciais de água no estado líquido, ácido benzoico e algodão, respetivamente;
$m(\text{Pt}, \text{cr})$	representa a massa de platina;

$n_f(\text{O}_2)$ ,  $n_f(\text{H}_2\text{O, g})$ ,  $n(\text{CO}_2, \text{g})$  representam as quantidades finais de oxigénio, água no estado gasoso e dióxido de carbono, respetivamente;

$m(\text{sol})$  representa a massa da solução final da bomba;

$c_v(\text{sol})$  representa a capacidade calorífica mássica, a volume constante, do conteúdo da solução final da bomba.

Os valores numéricos referentes às expressões (3.30) e (3.31) correspondem às capacidades caloríficas específicas das respetivas substâncias no estado condensado, em  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{g}^{-1}$  e às capacidades caloríficas molares das respetivas substâncias no estado gasoso, em  $\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Para o cálculo do equivalente energético do sistema calorimétrico,  $\varepsilon_{\text{cal}}$ , é necessário considerar as contribuições energéticas relativas à combustão do ácido benzoico, do fio de algodão, da formação de ácido nítrico, da ignição e da eventual formação de carbono. A variação da energia interna relativamente ao processo de bomba isotérmico,  $\Delta U_{\text{PBI}}$ , a  $T = 298.15 \text{ K}$  quantifica todas essas contribuições energética através da expressão (3.32).

$$\Delta U_{\text{PBI}} = \Delta_c U_{\text{AB}} + \Delta_c U_{\text{alg.}} + \Delta U_{\text{HNO}_3} + \Delta U_{\text{ign.}} - \Delta_c U_{\text{carb.}} \quad (3.32)$$

Nesta expressão, os símbolos apresentam o seguinte significado:

$\Delta U_{\text{PBI}}$  representa a variação de energia interna relativamente ao processo de bomba isotérmico;

$\Delta_c U_{\text{AB}}$  representa a variação de energia interna de combustão do ácido benzóico nas condições experimentais;

$\Delta_c U_{\text{alg.}}$  representa a variação de energia interna de combustão do fio de algodão de fórmula empírica  $\text{CH}_{1.868}\text{O}_{0.843}$  e calculada a partir de  $\Delta_c U^\circ = -16240 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$  [4];

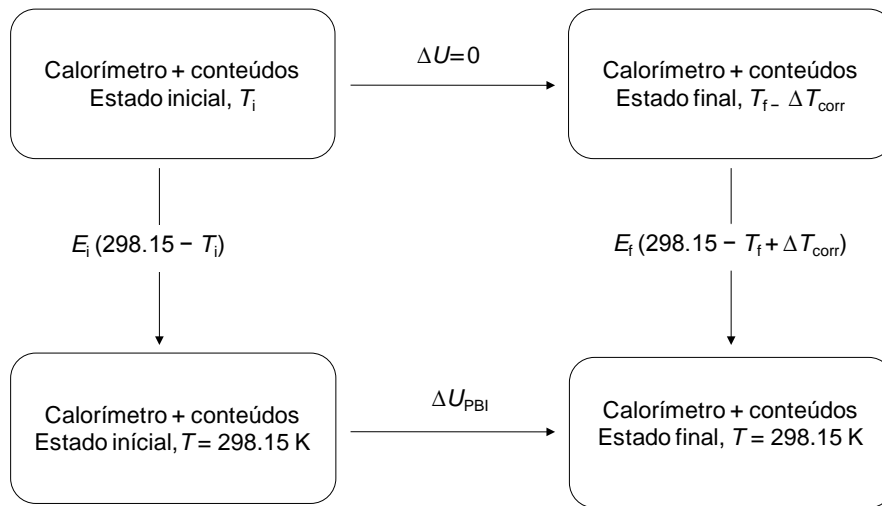
$\Delta U_{\text{HNO}_3}$  representa a energia de formação da solução de ácido nítrico  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  calculada a partir de  $\Delta_f U_m^\circ(\text{HNO}_3) = -59.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [11];

$\Delta U_{\text{ign.}}$  representa a energia de ignição calculada através de  $\Delta U_{\text{ign.}} = -\frac{1}{2} C (V_i^2 - V_f^2)$ , em que  $C$  é a capacitância do condensador e  $V_i$  e  $V_f$  as voltagens inicial e final do condensador, respetivamente;

$\Delta_c U_{\text{carb.}}$  representa a energia de combustão do carbono formado, calculada a partir de  $\Delta_c u_{\text{carb.}}^0 = -33 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$  [4].

O equivalente energético do sistema calorimétrico,  $\varepsilon_{\text{cal}}$ , é determinado com base no ciclo termoquímico apresentado na figura 3.3 e da combinação das expressões (3.28), (3.29) e (3.32).

$$\varepsilon_{\text{cal}} = \frac{-\Delta U_{\text{PBI}} + \varepsilon_i (T_i - 298.15) + \varepsilon_f (298.15 - T_f + \Delta T_{\text{corr}})}{\Delta T_{\text{ad}}} - \Delta m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \cdot c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \quad (3.33)$$



**Figura 3.3.** Ciclo termoquímico para a determinação do equivalente energético do sistema calorimétrico,  $\varepsilon_{\text{cal}}$ .

### 3.1.4. Substâncias teste

A exatidão dos procedimentos calorimétricos e analíticos, assim como os cálculos associados às correções para o estado padrão, são avaliados através da combustão de substâncias teste. Estas substâncias devem obedecer aos mesmos requisitos que as substâncias padrão de referência e apresentar um valor de energia mássica de combustão padrão bem definido.

### 3.1.5. Auxiliares de combustão

Quando a reação de combustão do composto em estudo não é completa, é necessário otimizar as condições de bomba, variando a pressão de oxigénio e/ou utilizando um refletor de calor, normalmente de platina, para evitar a formação de produtos de combustão indesejados <sup>[12]</sup>. A utilização de auxiliares de combustão também é uma alternativa permitindo iniciar ou controlar a reação de combustão, através da sua combustão em conjunto com o composto em estudo. Apesar de não ser exigido um elevado grau de pureza, os auxiliares de combustão devem ser de fácil combustão e ter uma energia de combustão perfeitamente definida.

Entre os auxiliares de combustão mais comuns encontra-se o ácido benzoico, polímeros, como o polietileno e o poliéster (comercialmente conhecido por Melinex<sup>®</sup>), e hidrocarbonetos (*n*-hexadecano).

### 3.1.6. Energia mássica de combustão padrão

Conhecido o valor do equivalente energético do sistema calorimétrico,  $\varepsilon_{\text{cal}}$ , a energia interna associado ao processo de bomba isotérmico,  $\Delta U_{\text{PBI}}$ , a  $T = 298.15$  K, representada na expressão (3.32), pode ser calculada através da equação (3.34), utilizando a expressão que define o valor de  $\varepsilon_{\text{cal}}$ , (3.33).

$$\Delta U_{\text{PBI}} = - [\varepsilon_{\text{cal}} + \Delta m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \cdot c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l})] \cdot \Delta T_{\text{ad}} + \varepsilon_i (T_i - 298.15) + \varepsilon_f (298.15 - T_f + \Delta T_{\text{corr}}) \quad (3.34)$$

Em calorimetria de combustão em bomba rotativa, a temperatura de ignição,  $T_i$ , é estimada de modo a que a temperatura que marca o final do período principal,  $T_f$ , seja próxima de 298.15 K. Na prática, a estimativa correta de  $T_i$  não é fácil e, consequentemente,  $T_f$  difere ligeiramente da temperatura pretendida, sendo aplicada a equação (3.34) no cálculo de  $\Delta U_{\text{PBI}}$ . Em calorimetria de combustão em bomba estática, a ignição da amostra é realizada a  $T = (298.150 \pm 0.001)$  K, coincidindo com  $T_i$ . Desta forma, a expressão (3.34) pode ser reduzida à expressão (3.35).

$$\Delta U_{\text{PBI}} = - [\varepsilon_{\text{cal}} + \Delta m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) \cdot c_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \varepsilon_i] \cdot \Delta T_{\text{ad}} \quad (3.35)$$



O conhecimento do valor de  $\Delta U_{\text{PBI}}$  é termoquimicamente pouco relevante nas condições de bomba ( $p = 3.04 \text{ MPa}$ ), pois qualquer alteração das condições experimentais irá afetar o valor obtido. A aplicação de um conjunto de fatores de correção, designadas de correções de Washburn, reduz todas as espécies envolvidas no processo aos respetivos estados padrão ( $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ ), tornando o valor da energia interna do processo independente das condições de bomba utilizadas. Este método de correção para o estado padrão foi introduzido, em 1933, por Washburn <sup>[13]</sup>, inicialmente aplicado a compostos de fórmulas empírica  $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c$ , e, posteriormente, alargado a compostos orgânicos contendo átomos de halogéneo <sup>[14,15]</sup>. Na tabela 3.1 encontram-se esquematizadas as contribuições energéticas associadas às correções de Washburn dos estados inicial e final de uma experiência de combustão.

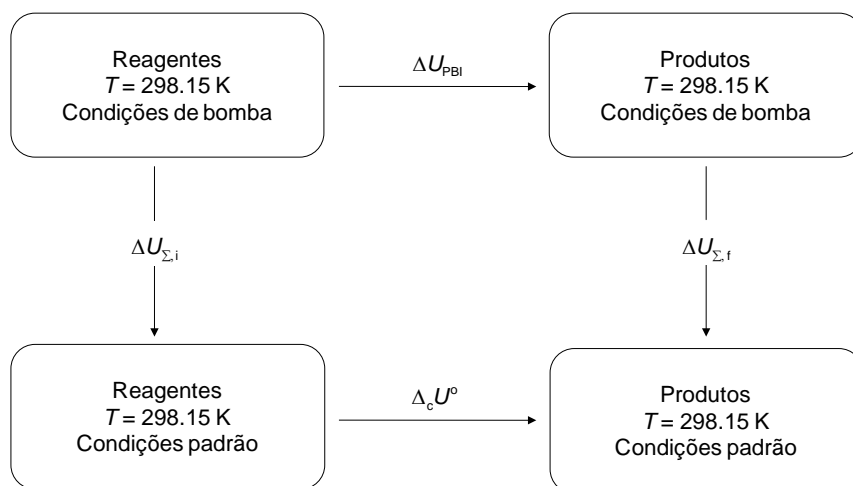
**Tabela 3.1.** Principais contribuições energéticas para os termos corretivos de Washburn

<b>Estado Inicial</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Compressão das fases condensadas, líquidas e gasosas devido ao aumento da pressão;</li> <li>- Dissolução de azoto e oxigénio na fase líquida;</li> <li>- Vaporização da água até à saturação da fase gasosa (oxigénio e azoto) existente no interior da bomba.</li> </ul>
<b>Estado Final</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Descompressão dos produtos de combustão devido à diminuição da pressão;</li> <li>- Condensação do vapor de água formado;</li> <li>- Remoção dos gases (dióxido de carbono, oxigénio e azoto) da fase líquida;</li> <li>- Diluição da fase aquosa, até obtenção de uma solução de concentração de referência.</li> </ul>

De acordo com o ciclo termoquímico apresentado na figura 3.4, a variação da energia interna associada ao processo de bomba isotérmico,  $\Delta U_{\text{PBI}}$ , a  $T = 298.15\text{K}$ , pode ser relacionada com a energia de combustão padrão,  $\Delta_c U^\circ$ , através da expressão (3.36), onde  $\Delta U_\Sigma$  representa a variação de energia relativa às correcções de Washburn, calculada pela equação (3.37).

$$\Delta_c U^\circ = \Delta U_{\text{PBI}} - \Delta U_\Sigma \quad (3.36)$$

$$-\Delta U_\Sigma = -(\Delta U_{\Sigma, f} - \Delta U_{\Sigma, i}) \quad (3.37)$$



**Figura 3.4.** Ciclo termoquímico para a determinação de  $\Delta_c U^\circ$  corrigido para as condições padrão.

O valor da energia mássica de combustão padrão de um composto,  $\Delta_c U_{\text{comp.}}^\circ$ , é calculado através da expressão (3.38).

$$\Delta_c U_{\text{comp.}}^\circ = \frac{\Delta_c U_m^\circ}{MM} = \frac{\Delta U_{\text{PBI}} - \Delta U_\Sigma - \Delta U_{\text{ign.}} - \Delta_c U_{\text{alg.}} - \Delta U_{\text{HNO}_3} - \Delta U_{\text{sol.bomba}} - \Delta U_{\text{H}_2\text{PtX}_y} - \Delta U_{\text{aux.}} + \Delta U_{\text{carb.}}}{m_{\text{comp.}}} \quad (3.38)$$

Alguns dos termos foram definidos anteriormente, sendo

$m_{\text{comp.}}$  correspondente à massa de composto;

$\Delta U_{\text{sol.bomba}}$  correspondente à variação da energia interna associada à oxidação da solução de bomba,  $\Delta U_{\text{As}_2\text{O}_3}$ , no caso de compostos contendo bromo ou cloro, ou associada à dissolução do  $\text{I}_2$  formado na solução de iodeto de potássio,  $\Delta U_{\text{I}_2}$ , no caso de compostos contendo iodo;

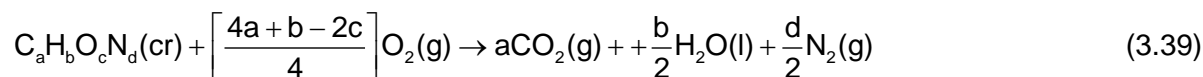
$\Delta U_{\text{H}_2\text{PtX}_y}$  correspondente à variação da energia interna associada à oxidação da platina, no caso de compostos contendo bromo ou cloro, em que  $y=4$  para  $\text{X}=\text{Br}$  e  $y=6$  para  $\text{X}=\text{Cl}$ .

$\Delta U_{\text{aux.}}$  correspondente à energia de combustão dos auxiliares de combustão, quando usados nas experiências de combustão:  $\Delta U_{\text{polietileno}}$ ,  $\Delta U_{\text{poliéster}}$  e  $\Delta U_{\text{n-hexadecano}}$  para polietileno, poliéster e *n*-hexadecano, respetivamente.

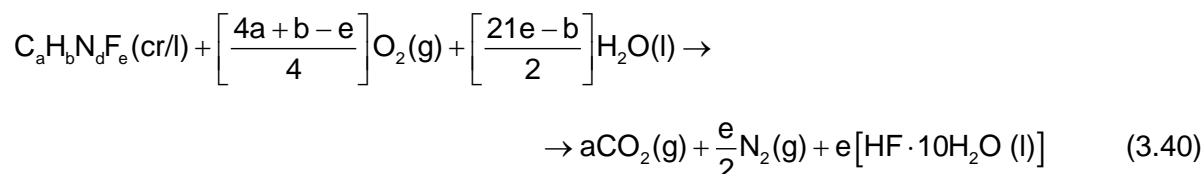
### 3.1.7. Entalpia molar de formação padrão, no estado condensado

As energias mássicas de combustão padrão,  $\Delta_c U_{\text{comp}}^\circ$ , obtidas para os compostos em estudo referem-se às reações de combustão gerais representadas pelas equações (3.39), (3.40), (3.41) e (3.42).

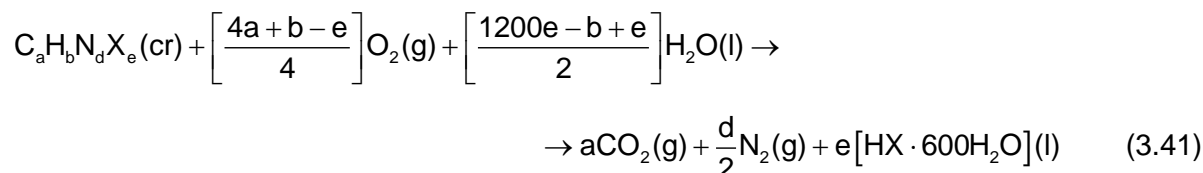
Para compostos orgânicos de fórmula química  $C_a H_b O_c N_d$ :



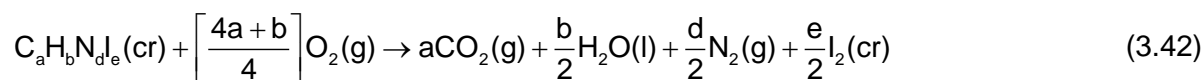
Para compostos orgânicos de fórmula química  $C_a H_b N_d F_e$ :



Para compostos orgânicos de fórmula química  $C_a H_b N_d X_e$ , em que  $X = \text{Cl}$  ou  $\text{Br}$ :



Para compostos orgânicos de fórmula química  $C_a H_b N_d I_e$ :



Conhecida a massa molar do composto,  $MM$ , em  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , é possível calcular a energia molar de combustão padrão,  $\Delta_c U_m^\circ$ :

$$\Delta_c U_m^\circ = \Delta_c u^\circ \cdot MM \quad (3.43)$$

A entalpia molar de combustão padrão,  $\Delta_c H_m^o(\text{cr})$ , pode ser calculada através da equação (3.44).

$$\Delta_c H_m^o = \Delta_c U_m^o + p\Delta V \quad (3.44)$$

Considerando o volume molar das espécies sólidas e líquidas desprezável comparativamente ao volume das espécies gasosas, assume-se que, à pressão  $p$ , o comportamento das espécies gasosas encontra-se próximo da idealidade, reduzindo a equação (3.44) à equação (3.45). O erro introduzido por esta aproximação é desprezado quando comparado com a incerteza associada aos valores das energias mássicas de combustão padrão <sup>[16]</sup>.

$$\Delta_c H_m^o = \Delta_c U_m^o + \Delta n_g RT \quad (3.45)$$

Na equação (3.45),  $R$  representa a constante dos gases ( $R = 8.314471 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ),  $T$  é a temperatura de referência definida por convenção como 298.15 K e  $\Delta n_g$  corresponde à variação da quantidade de substância das espécies gasosas envolvidas na reação de combustão:  $\Delta n_g = \sum n_f - \sum n_i$ , sendo  $n_i$  e  $n_f$ , respetivamente, os coeficientes estequiométricos das espécies gasosas nos reagentes e produtos da reação de combustão do composto em estudo. As expressões (3.46), (3.47) e (3.48) apresentam a equação genérica de  $\Delta n_g$  para os compostos orgânicos de diferentes naturezas químicas, estudados neste trabalho.

Para compostos orgânicos com a fórmula química  $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$ :

$$\Delta n_g = \left( \frac{2d - b + 2c}{4} \right) \quad (3.46)$$

Para compostos orgânicos com a fórmula química  $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_d\text{X}_e$ ,  $X = \text{F}, \text{Cl}$  e  $\text{Br}$ :

$$\Delta n_g = \left( \frac{2d - b + e}{4} \right) \quad (3.47)$$

Para compostos orgânicos com a fórmula química  $C_aH_bN_dI_e$ :

$$\Delta n_g = \left( \frac{2d - b}{4} \right) \quad (3.48)$$

A entalpia molar de formação padrão, no estado condensado,  $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ , para cada composto, é calculada, por aplicação da lei de Hess e utilizando os valores das entalpias molares de formação padrão das espécies intervenientes na reação de combustão, no seu estado mais estável (tabela 3.2).

**Tabela 3.2.** Entalpias molares de formação padrão ( $p^\circ = 0.1\text{MPa}$ ), a  $T = 298.15\text{ K}$ , das espécies intervenientes na reação de combustão de compostos contendo C, H, N, O e átomos de halogéneo.

Espécie química	$-\frac{\Delta_f H_m^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
$\text{CO}_2, \text{g}$	$393.51 \pm 0.13^{[11]}$
$\text{H}_2\text{O}, \text{l}$	$285.830 \pm 0.040^{[11]}$
$[\text{HF} \cdot 10\text{H}_2\text{O}], \text{l}$	$322.034 \pm 0.650^{[17]}$
$[\text{HCl} \cdot 600\text{H}_2\text{O}], \text{l}$	$166.540 \pm 0.005^{[11,18]}$
$[\text{HBr} \cdot 600\text{H}_2\text{O}], \text{l}$	$120.924 \pm 0.005^{[11,18]}$

### 3.1.8. Intervalo de incertezas

Os valores das energias mássicas de combustão padrão,  $\Delta_c u^\circ$ , determinadas neste trabalho, são apresentados como  $(\bar{x} \pm \sigma_m)$ , em que  $\bar{x}$  representa a média aritmética de um conjunto de  $N$  determinações,  $x_i$ , (3.49) e  $\sigma_m$  corresponde ao desvio padrão da média das  $N$  determinações, (3.50), permitindo avaliar a precisão com que a média,  $\bar{x}$ , é determinada.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} \quad (3.49)$$

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}} \quad (3.50)$$

A incerteza associada à energia molar de combustão padrão,  $\sigma_m(\Delta_c U_m^o)$ , foi calculada de acordo como o procedimento proposto por Rossini <sup>[19]</sup> e, posteriormente, por Olofsson <sup>[20]</sup>, sendo definida como o dobro do desvio padrão da média,  $\sigma_m$ :

$$\frac{\sigma_m(\Delta_c U_m^o)}{\Delta_c U_m^o} = 2 \sqrt{\left( \frac{\sigma_m(\Delta_c U_{\text{comp.}}^o)}{\Delta_c U_{\text{comp.}}^o} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_m(\varepsilon_{\text{cal}})}{\varepsilon_{\text{cal}}} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_m(\Delta_c U_{\text{AB}}^o)}{\Delta_c U_{\text{AB}}^o} \right)^2 + \left( \frac{\sigma_m(\Delta_c U_{\text{aux}}^o)}{\Delta_c U_{\text{aux}}^o} \right)^2} \quad (3.51)$$

Na expressão (3.51),  $\Delta_c U_{\text{comp.}}^o$ ,  $\varepsilon_{\text{cal}}$ ,  $\Delta_c U_{\text{AB}}^o$  e  $\Delta_c U_{\text{aux}}^o$  representam a energia mássica de combustão padrão do composto, o equivalente energético do calorímetro, a energia mássica de combustão padrão do ácido benzoico e a energia mássica de combustão padrão da substância auxiliar, respetivamente, e  $\sigma_m(\Delta_c U_{\text{comp.}}^o)$ ,  $\sigma_m(\varepsilon_{\text{cal}})$ ,  $\sigma_m(\Delta_c U_{\text{AB}}^o)$  e  $\sigma_m(\Delta_c U_{\text{aux}}^o)$  os respetivos desvios padrões da média.

A incerteza associada à entalpia molar de formação padrão, na fase condensada,  $\Delta_f H_m^o(\text{cr})$ , inclui as incertezas associadas à entalpia molar de combustão padrão,  $\Delta_c H_m^o(\text{cr})$ , e as incertezas dos valores das entalpias molares de formação padrão de todas as espécies envolvidas na reação de combustão.

### 3.2. Combustão de compostos não-halogenados

A calorimetria de combustão em bomba estática foi o método utilizado neste trabalho para determinar as energias mássicas de combustão dos compostos orgânicos contendo na sua composição apenas carbono, hidrogénio, azoto e oxigénio, apresentados na tabela 2.1. Este método foi inicialmente desenvolvido por Berthelot *et al.*, tendo sido posteriormente aperfeiçoado por outros investigadores <sup>[21,22]</sup>.

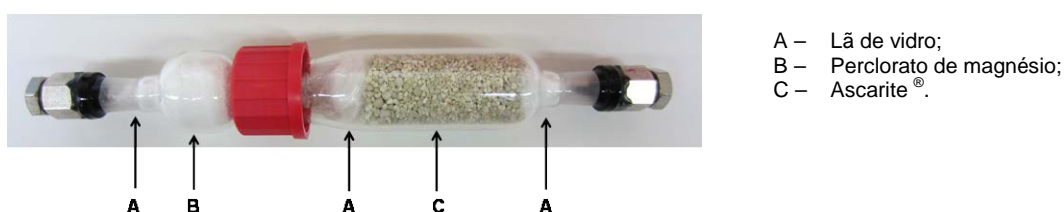
### 3.2.1. Caracterização do estado inicial e final em calorimetria de combustão em bomba estática

A massa do fio de algodão, do cadinho, do auxiliar de combustão, quando utilizado, e da amostra são determinados numa balança analítica Mettler Toledo AG 245, de precisão  $\pm 10^{-5}$  g. O volume de solução de bomba (água desionizada, neste tipo de calorimetria de combustão) é medido com uma pipeta volumétrica. A massa de líquido calorimétrico (água destilada) foi pesada numa balança Mettler PM 11-N.

A determinação do dióxido de carbono,  $\text{CO}_2$ , formado durante a reação de combustão e a verificação da existência de carbono formado, no final da experiência de combustão determinam a extensão da reação de combustão. A caracterização do estado final termina com a quantificação do ácido nítrico dissolvido na solução de bomba.

#### a) Recolha de dióxido de carbono, $\text{CO}_2$

A caracterização do estado final, em calorimetria de combustão em bomba estática é iniciada com a recolha de  $\text{CO}_2$  formado na reação de combustão, através de um sistema de recolha de gases. A bomba de combustão é ligada a um tubo de vidro, em forma de U, contendo perclorato de magnésio anidro, permitindo reter o vapor de água proveniente do interior da bomba. A esse tubo estão ligados dois tubos de absorção, representados na figura 3.5, em que o segundo dos quais é ligado a um manómetro, para o controle do fluxo da saída dos gases.



**Figura 3.5.** Tubo de absorção utilizado na recolha de dióxido de carbono.

Os tubos de absorção contêm perclorado de sódio (B, figura 3.5), e material denominado Ascarite® (C, figura 3.5). Este material consiste em pequenos fragmentos de sílica funcionalizados com hidróxido de sódio, em que o dióxido de carbono reage formando-se carbonato de sódio, de acordo com a equação química (3.52).



A quantidade de dióxido de carbono formado na reação de combustão é determinada pela diferença de massa dos tubos de absorção antes e depois da recolha do gás, pesado numa balança Mettler AT201, com uma precisão de  $\pm 10^{-5}$  g.

b) Quantificação do carbono formado

Uma reação de combustão incompleta manifesta-se com a presença de carbono no final de uma experiência de combustão. Se o resíduo de carbono formado for pequena e estiver concentrado apenas no interior do cadinho, a sua quantificação é efetuada por diferença entre as massas do cadinho com carbono e do cadinho depois de calcinado. Caso o carbono se encontre fora do cadinho, não é possível uma quantificação rigorosa da massa de carbono formado, sendo a experiência rejeitada.

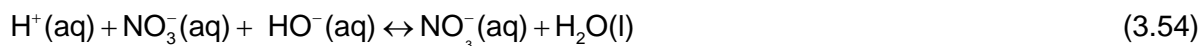
c) Análise do ácido nítrico formado

O ácido nítrico formado nas experiências de combustão provém da reação de oxidação (3.53) do azoto existente no composto em estudo e dos vestígios de azoto que contaminam o oxigénio usado no enchimento da bomba de combustão.



Estudos realizados por Prosen <sup>[23]</sup> mostraram que apenas cerca de 10% do azoto presente no composto surge nos produtos de reação como ácido nítrico. A restante quantidade de azoto apresenta-se como azoto molecular.

A quantificação do ácido nítrico formado é realizada por titulação, com hidróxido de sódio, da solução de lavagem da bomba com água desionizada, de acordo com a equação química (3.54).

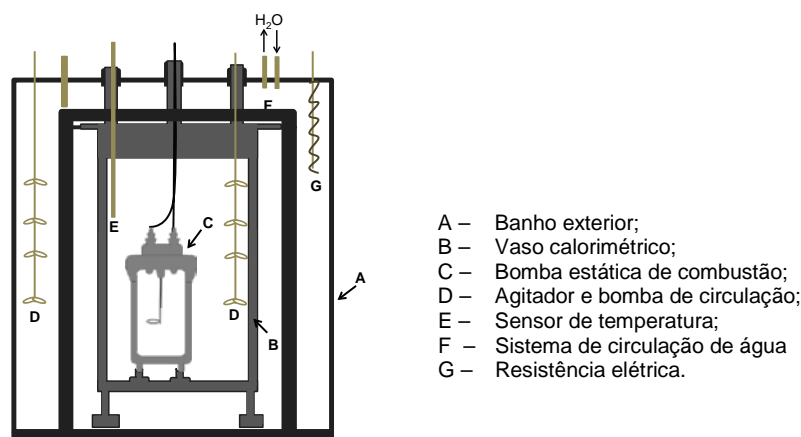




### 3.2.2. Sistema calorimétrico de combustão em bomba estática

O sistema calorimétrico em bomba estática de alta precisão utilizado neste trabalho foi construído nos laboratórios do National Physical Laboratory, em Teddington e, posteriormente, transferido para Faculdade de Ciências da Universidade do Porto, onde foi adaptado um conjunto de aparelhos periféricos para aumentar a precisão das medições ( $\geq 0.01\%$ ) [24].

Na figura 3.6 encontra-se uma representação do sistema calorimétrico em bomba estática, utilizado neste trabalho. A descrição do aparelho, bem como o procedimento de execução encontram-se publicados na literatura [24-26] pelo que nesta dissertação apenas os aspetos mais relevantes serão abordados.



**Figura 3.6.** Representação do sistema calorimétrico de combustão em bomba estática

#### a) Vaso calorimétrico

O vaso calorimétrico (B) é um recipiente fechado que contém a bomba de combustão (C), que está conectada aos contatos elétricos. Após adicionada uma quantidade conhecida de água destilada no interior do vaso, o agitador (D) e o sensor de temperatura de cristal de quartzo Hewlett-Packard (HP 2804 A) (E) são ligados.

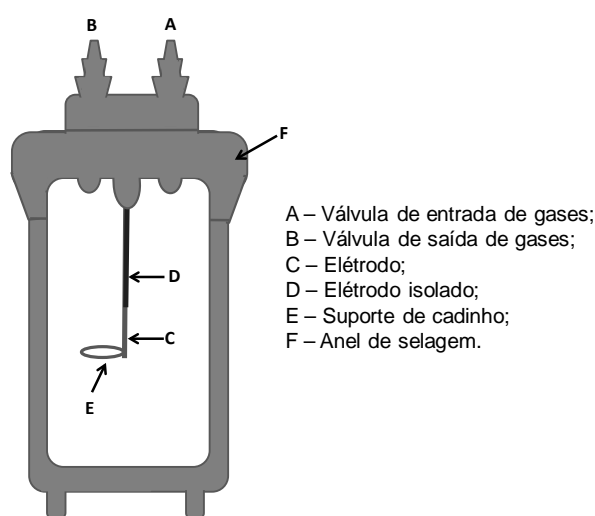
#### b) Banho exterior

A água que preenche o banho exterior (A, na figura 3.6) envolve todo o vaso calorimétrico (B), a uma temperatura constante de 301.500 K. O controlo de temperatura é realizado por um dispositivo exterior denominado de Tronac PTC 41 (H). Para que esta temperatura se mantenha constante ao longo de toda a experiência de combustão, está

associado a uma bomba de circulação (D) ao banho exterior, uma resistência elétrica (G) e um sistema de circulação de água fria (F).

c) Bomba de combustão

A bomba de combustão utilizada no sistema estático, representada na figura 3.7, corresponde ao modelo 1108 da Parr, sendo constituída por três partes: corpo da bomba, cabeça da bomba e anel de selagem.



**Figura 3.7.** Representação da bomba de combustão estática. Corte no plano das válvulas

O corpo da bomba (G), construída em aço inoxidável, apresenta uma forma cilíndrica, com um volume interno de  $0.342 \text{ dm}^3$ . A adição de  $1.00 \text{ cm}^3$  de água desionizada no interior da bomba de combustão permite a saturação da atmosfera em vapor de água, garantindo toda a água formada na reação de combustão está no estado líquido. Na cabeça da bomba encontram-se as válvulas de entrada e saída de gases (A e B, respetivamente) e dois eléctrodos, (C) e (D).

Um fio de platina (Goodfellow,  $\phi = 0.05 \text{ mm}$ ) é colocado entre os dois eléctrodos e nele atado um fio de algodão. Na extremidade do eléctrodo (C), encontra-se um suporte onde assenta o cadinho com a amostra do composto a estudar em contato com uma extremidade de algodão. A bomba de combustão é fechada com o anel de selagem (F), como mostra a figura 3.7., e é efetuada a purga com  $p = 1.52 \text{ MPa}$  de oxigénio. Posteriormente, a bomba de combustão é pressurizada a  $3.04 \text{ MPa}$  com oxigénio.

A ignição é realizada pela descarga de um condensador ( $1400 \mu\text{F}$ ) através do eléctrodo (C), e seguidamente, pelo fio de platina, queimando o fio de algodão e, consequentemente, a pastilha.

### 3.3. Combustão de compostos halogenados

A maior dificuldade na medição da energia mássica de combustão de compostos orgânicos halogenados por métodos calorimétricos reside no facto de resultarem, nos produtos de combustão, proporções variadas de compostos halogenados em mais do que um estado de oxidação (tabela 3.3), tornando-se bastante ambígua a definição do estado final.

**Tabela 3.3.** Proporções relativas às espécies halogenadas formadas após a combustão dos respetivos compostos <sup>[27- 30]</sup>.

	% Halogéneo (X) encontrado sob a forma de:		
	HX	X <sub>2</sub>	CX <sub>4</sub>
Compostos Fluorados	20 – 100	---	80 – 0
Compostos Clorados	80 – 85	20 – 15	---
Compostos Bromados	90 – 97	10 – 3	---
Compostos Iodados	---	100	---

Em 1981, face à necessidade de obter um estado final homogéneo e bem definido no estudo de compostos orgânicos contendo o átomo de cloro, Berthelot e Matignon <sup>[31]</sup> colocaram no interior da bomba de combustão em modo estático, uma solução de bomba oxidante (óxido de arsénio) capaz de reduzir todo o cloro molecular obtido no final da experiência a ácido clorídrico. Mais tarde, em 1928, Smith concluiu que a extensão da reação de oxidação do cloro não era completa no período de tempo praticado nas experiências de Berthelot e Matignon, comprometendo a caracterização rigorosa dos produtos de combustão. Em 1933, Popoff e Schirokich <sup>[32]</sup> estudaram a mesma reação de combustão, nas mesmas condições experimentais, mas usando pela primeira vez um calorímetro de combustão em bomba rotativa. Através da agitação e rotação da bomba nos seus eixos horizontais, Popoff e Schirokich observaram que a redução do cloro molecular era mais rápida, contribuindo para a melhor caracterização do estado dos produtos de combustão.

Um outro problema associado à determinação da energia de combustão de compostos halogenados resulta da natureza das espécies químicas formadas na reação da combustão. O carácter corrosivo de alguns dos produtos halogenados de combustão é responsável pelo ataque do material que reveste internamente a bomba, assim como os seus constituintes (elétrodos, cadinho, entre outros), dificultando a determinação quantitativa destes produtos corrosivos, assim como a estimativa do calor envolvido na sua formação. Por este motivo, o revestimento interno da bomba de combustão e respetivos constituintes devem de ser de um material resistente ao ataque destas espécies, como é o caso do tântalo e da platina.

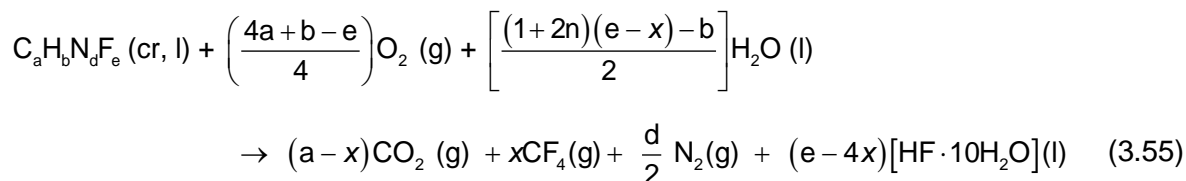
Atualmente, os compostos orgânicos halogenados são queimados num calorímetro de combustão em bomba rotativa, onde no seu interior existe um determinado volume de solução de bomba que, após iniciada a rotação da bomba em torno dos seus eixos horizontais e axiais, reduz de todas espécies halogenados formadas a um único estado de oxidação ( $\text{HF}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  e  $\text{I}_3^-$  no caso de compostos fluorados, clorados, bromados e iodados, respetivamente). A estabilidade do agente redutor, na presença de oxigénio e às pressões utilizadas nas experiências de combustão, deve de ser tida em consideração.

### 3.3.1. Caracterização do estado inicial e final em calorimetria de combustão em bomba rotativa

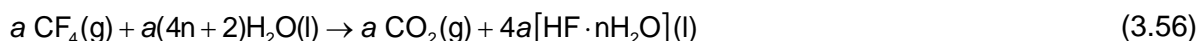
Como mostram os dados da tabela 3.3, dependendo do átomo de halogéneo presente na composição química do composto, diferentes espécies halogenadas vão resultar da reação de combustão, pelo que é necessário adequar diferentes métodos de caracterização dos estados finais ao tipo de átomo de halogéneo.

#### a) Compostos orgânicos contendo flúor

A reação de combustão de compostos orgânicos contendo flúor, de fórmula geral  $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_d\text{F}_e$ , em atmosfera de oxigénio, pode ser representada pela equação química (3.55), onde a percentagem de ácido fluorídrico,  $\text{HF}$ , nos produtos finais, pode variar entre 20 e 100% <sup>[27]</sup>, dependendo da natureza química do composto a estudar.



Quando a razão entre o número de átomos de fluor e o de hidrogénio, F/H, presentes na composição do composto é superior à unidade, resultam duas espécies fluoradas com diferentes estados de oxidação (tetrafluoreto de carbono,  $\text{CF}_4$ , e ácido fluorídrico, HF), comprometendo a caracterização rigorosa do estado final. Para evitar esta situação, as amostras de compostos fluorados são queimadas na presença de um auxiliar de combustão rico em hidrogénio, com uma energia de combustão rigorosamente conhecida, de modo a que a razão F/H seja inferior à unidade. Desta forma, a formação de tetrafluoreto de carbono pode ser evitada e a reação lateral (3.56) pode ser desprezada <sup>[33]</sup>.



O carácter corrosivo da solução de ácido fluorídrico, HF, é controlado através da utilização de um volume adequado de água desionizada (solução de bomba) de modo a garantir que a concentração final de HF não seja superior a  $5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . O facto de os compostos fluorados serem queimados num calorímetro de bomba rotativa assegura a formação de uma solução final com uma concentração de HF homogénea.

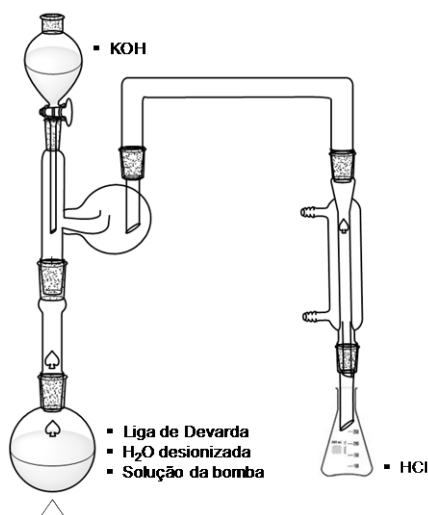
Para os compostos fluorados, as correções para o estado padrão,  $\Delta U_{\Sigma}$ , foram descritas por Good e Scoot <sup>[33]</sup>, com base no método desenvolvido por Hubbard *et al.* <sup>[34]</sup>, incluindo os valores da solubilização do dióxido de carbono na solução de ácido fluorídrico, determinados por Cox *et al.* <sup>[35]</sup>

Nas experiências de combustão de compostos fluorados, as pesagens e a medição dos volumes são rigorosamente efetuadas, adotando o mesmo procedimento da caracterização do estado inicial de compostos não halogenados. A existência de carbono é avaliada no final da experiência e o ácido nítrico é quantificado por a um método diferente daquele utilizado nos compostos não-halogenados, designado de método de Devarda <sup>[36]</sup>.

A liga metálica de Devarda utilizada na determinação do ácido nítrico é constituída por 50% de cobre, 45% de alumínio e 5% de zinco. A reação química, representada em (3.57), ocorre entre o anião nitrato,  $\text{NO}_3^-$ , e a liga metálica, em meio fortemente alcalino, dando origem a amoníaco.



Neste método, a solução de bomba e a água de lavagem do interior da bomba de combustão são transferidos para um balão de fundo redondo, ao qual é adicionado uma determinada massa de liga de Devarda. Após a montagem do sistema de destilação (figura 3.8), é adicionada uma solução saturada de hidróxido de potássio à solução presente no balão e, posteriormente, é acionado o aquecimento durante um período de tempo (cerca de 3 horas). O amoníaco destilado é recolhido num matraz com um volume rigorosamente conhecido de ácido clorídrico ( $|\text{HCl}| \approx 0.1000 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ), segundo a reação traduzida equação química (3.58).



**Figura 3.8.** Representação esquemática do sistema de destilação na determinação do  $\text{HNO}_3$  formado.

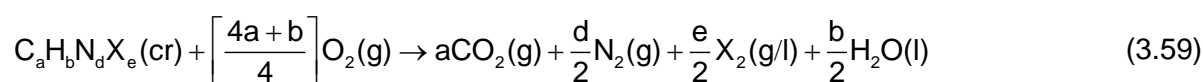
No final da destilação, um determinado volume de solução de hidróxido de sódio ( $|\text{NaOH}| \approx 0.2000 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) é adicionado à solução do matraz procedendo-se, seguidamente, à titulação do excesso de hidróxido de sódio, por volumetria de retorno ácido-base, com uma solução padrão de ácido clorídrico,  $0.1000 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ , até ao ponto de viragem do indicador vermelho de metilo.

A quantidade de ácido nítrico formado na experiência de combustão é determinada pela diferença entre o volume gasto nos ensaios em branco (mesmo volume de HCl e NaOH adicionado no matraz, sem a presença de amoníaco em solução) e o volume gasto nos ensaios com o destilado.

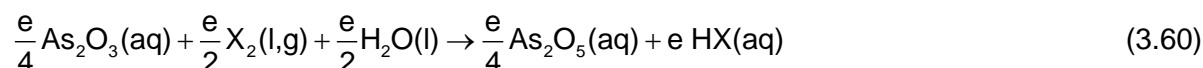
Os procedimentos calorimétricos e analíticos foram validados por outro investigador<sup>[37]</sup>, através da combustão de duas substâncias teste recomendadas por Sabbah *et al.*<sup>[38]</sup>: o ácido 4-fluorobenzoico e o ácido pentafluorobenzoico.

#### b) Compostos orgânicos contendo cloro ou bromo

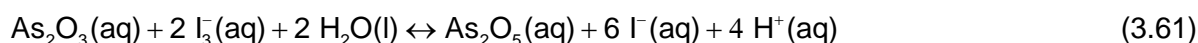
Na combustão de compostos orgânicos clorados ou bromados, de fórmula empírica  $C_aH_bN_dX_e$  ( $X=Cl$  ou  $Br$ ), em atmosfera de oxigénio, resultam diferentes proporções de  $X_2$  e de  $HX$ , como representa a tabela 3.3. Paralelamente à equação (3.41), a reação (3.59) também ocorre em grande extensão, comprometendo a definição do estado final.



Com o objetivo de obter um estado final passível de ser caracterizado rigorosamente, os compostos clorados e bromados são queimados na presença de uma solução aquosa de óxido de arsénio (III),  $As_2O_3$ , que reduz todo o halogéneo molecular formado,  $X_2$ , ao respetivo ácido,  $HX$ , de acordo com a reação descrita por (3.60).



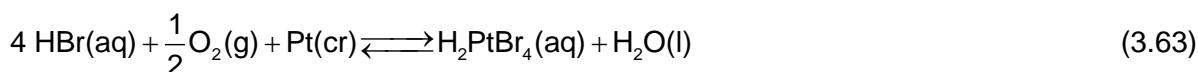
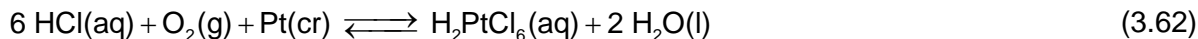
A quantidade de ácido do respetivo halogenado formado é determinada através da extensão da reação (3.61), em que o excesso de óxido de arsénio é quantificado por iodometria.



O ácido nítrico formado nesta classe de compostos é quantificado pelo método Devarda<sup>[36]</sup>, acima descrito.

O tântalo é o material que reveste internamente a bomba de combustão e seus constituintes, pelo que é resistente à corrosão devida aos ácidos clorídrico e bromídrico formados. No entanto, não é aconselhável que o cadinho seja constituído por este material dado que as elevadas temperaturas, aquando a ignição da amostra, promovem a oxidação do tântalo. Por este motivo, é necessário contabilizar, no final da experiência, a contribuição

energética associada às reações (3.62) e (3.63), considerando  $\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{PtCl}_6, \text{aq}) = -(676.1 \pm 0.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [11],  $\Delta_f H_m^\circ(\text{H}_2\text{PtBr}_4, \text{aq}) = -(368.2 \pm 0.1) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [11] para compostos clorados e bromados, respetivamente.



Para compostos organoclorados, as correções para o estado padrão foram calculadas com base no procedimento desenvolvido por Hubbard *et al.* [34], enquanto para compostos organobromados foram aplicadas as correções propostas por Bjellerup e Sellers *et al.* [39,40].

A exatidão do procedimento calorimétrico praticado neste trabalho para compostos clorados foi avaliado, por outros investigadores [41-43], através da medição da energia de combustão do ácido 4-clorobenzóico, substância teste recomendada por Sabbah *et al.* [38]. Para o mesmo efeito, outros investigadores, mediram a energia mássica de combustão do ácido 4-bromobenzóico [44].

### c) Compostos orgânicos contendo iodo

A combustão de compostos iodados foi inicialmente realizada [45,46], em sistemas calorimétricos de bomba estática, face à formação de apenas uma espécie halogenada, o iodo molecular ( $\text{I}_2$ ), como resultado da reação de combustão de compostos iodados (3.42). Posteriormente, Roth [47] e Karlsson [48] verificaram que o iodo molecular,  $\text{I}_2$ , formado se encontrava distribuído pelas fases cristalina, gasosa e dissolvido na água desionizada, colocada no interior da bomba, comprometendo a caracterização rigorosa do estado final da experiência de combustão. Os mesmos investigadores sugeriram a platina para o revestimento interno da bomba e dos respetivos constituintes. Estudos realizados por Roth [47] mostraram também a formação de quantidades vestigiais de ácido iodídico, cuja contribuição energética é desprezável.

Com base no procedimento sugerido por Carson [49], neste trabalho, foi adotado um procedimento já adaptado por outros investigadores [50] aos sistemas calorimétricos presentes no laboratório. Utilizando um determinado volume de iodeto de potássio, KI, como solução de bomba, e recorrendo a uma bomba rotativa, o iodo molecular formado é dissolvido na solução de KI, de acordo com a reação (3.64).





Para ter em conta a contribuição energética da dissolução do iodo molecular,  $\text{I}_2$ , formado na solução de iodeto de potássio, o sistema calorimétrico foi submetido a uma calibração efetiva. Este procedimento baseia-se na combustão de uma partilha de ácido benzóico certificado em simultâneo com uma quantidade conhecida de iodo ressublimado, encerrado num saco de Melinex<sup>®</sup> devido à sua elevada volatilidade, utilizando um volume rigorosamente conhecido de iodeto de potássio.

As correções para o estado padrão de compostos iodados, utilizadas neste trabalho, foram sugeridas por Smith <sup>[45]</sup>, com base no procedimento desenvolvido por Hubbard *et al.* <sup>[34]</sup>.

A exatidão deste procedimento foi avaliada, por outros investigadores <sup>[51]</sup>, através da combustão da substância teste recomendada por Sabbah *et al.* <sup>[38]</sup>, o ácido 2-iodobenzóico.

### 3.3.2. Sistema calorimétrico de combustão em bomba rotativa

Neste trabalho foram utilizados dois sistemas calorimétricos em bomba rotativa, dependendo da natureza corrosiva das espécies halogenadas formadas na correspondente reação de combustão.

#### 3.3.2.1. Sistema calorimétrico NPL

A combustão dos compostos clorados e bromados foi realizada no sistema calorimétrico de combustão de bomba rotativa, do tipo isoperibol, proveniente do National Physical Laboratory (NPL), posteriormente adaptado na Faculdade de Ciências da Universidade do Porto <sup>[52]</sup>.

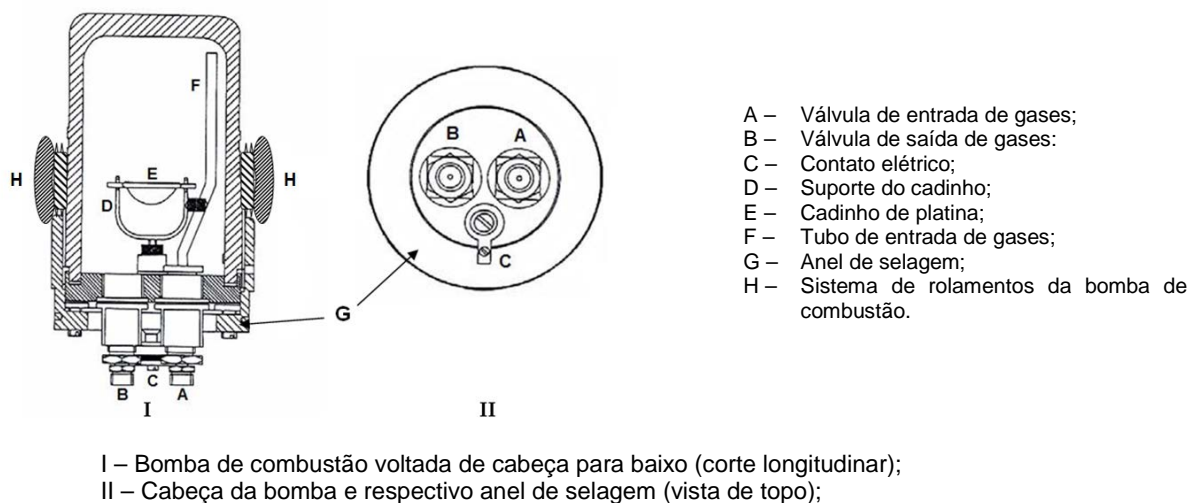
À semelhança do sistema calorimétrico em bomba estática, o sistema em bomba rotativa é constituído por três componentes: bomba de combustão, vaso calorimétrico e banho exterior.

O procedimento experimental deste sistema calorimétrico encontra-se descrito na literatura <sup>[53,54]</sup> pelo que nesta dissertação apenas os aspetos mais relevantes serão referidos.

### a) Bomba de combustão

A bomba de combustão, representada na figura 3.9, é constituída por aço inoxidável, possuindo um volume interno de  $0.329 \text{ dm}^3$ . Revestida internamente por tântalo, esta bomba permite resistir à corrosão dos ácidos clorídrico e bromídricos. Um sistema de rolamentos (H) acoplado no exterior do corpo da bomba de combustão permite a rotação em simultâneo nos seus eixos axial e longitudinal.

A cabeça da bomba está equipada com duas válvulas, a de admissão (A) e a de escape (B) de gases. Ligado à válvula de entrada de gases (A), existe um tubo (F) pelo qual o oxigénio é introduzido na parte inferior da bomba, abaixo do cadinho de platina (E), evitando a turbulência do seu conteúdo. Após colocada a amostra e a solução de bomba, a bomba de combustão é fechada com o anel de selagem (G) e, após se efetuar duas vezes a purga com  $p = 1.52 \text{ MPa}$  de oxigénio, esta é pressurizada a  $3.04 \text{ MPa}$ . A ignição é realizada pela descarga de um condensador pelo contacto elétrico (C), tornado incandescente um fio de platina, que liga os elétrodos isolado e não isolado inseridos na cabeça da bomba. A este fio de platina encontra-se amarrado um fio de algodão, cuja extremidade está em contacto com a amostra, no interior do cadinho (E), funcionando como rastilho.

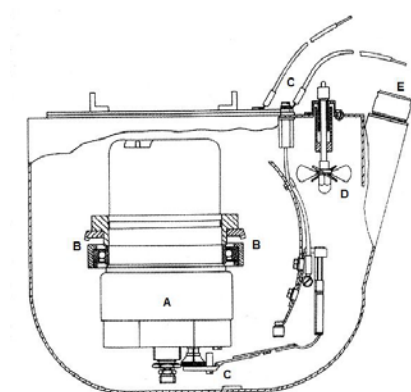


**Figura 3.9.** Representação esquemática da bomba de combustão <sup>[52]</sup>.

### b) Vaso calorimétrico

O vaso calorimétrico do sistema NPL é revestido internamente a ouro. No seu interior, a bomba de combustão é colocada de cabeça voltada para baixo, como mostra a figura 3.10, engrenada no sistema de rotação (B) e ligada aos contactos elétricos (C), de

modo a que as válvulas (A e B, da figura 3.9) fiquem afastadas da zona de combustão e protegidas pela solução de bomba dos gases formados, durante o momento da ignição. Posteriormente, um volume conhecido de água destilada é colocado no interior do vaso calorimétrico e colocada a respetiva tampa. O termómetro de quartzo é introduzido no orifício (E) e a agitação do líquido calorimétrico é assegurada pelo agitador (D).

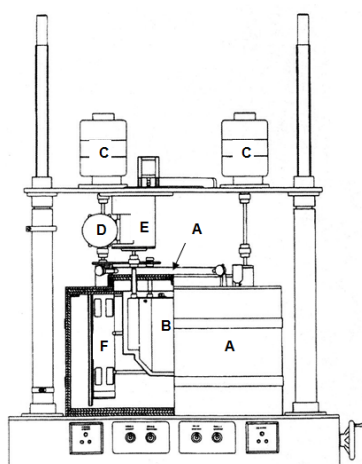


- A – Bomba de combustão, na posição invertida;
- B – Mecanismo de rotação;
- C – Contatos elétricos;
- D – Agitador do líquido calorimétrico;
- E – Orifício de entrada do termómetro de quartzo;

**Figura 3.10.** Corte longitudinal do vaso calorimétrico do sistema NPL <sup>[52]</sup>.

### c) Banho exterior

A figura 3.11 representa o sistema calorimétrico NPL completo. O banho exterior (A) envolve o vaso calorimétrico (B) com água através de um sistema de circulação da mesma (F). A temperatura do banho exterior permanece constante ( $\approx 300.00$  K), durante toda a experiência de combustão, com auxílio de um dispositivo TRONAC PTC 41 e de um conjunto de agitadores (C).



- A – Banho exterior;
- B – Vaso calorimétrico;
- C – Motores de agitação do banho exterior;
- D – Motor de agitação do líquido calorimétrico;
- E – Motor de rotação da bomba;
- F – Sistema de circulação de água.

**Figura 3.11.** Representação do sistema calorimétrico NPL <sup>[52]</sup>.

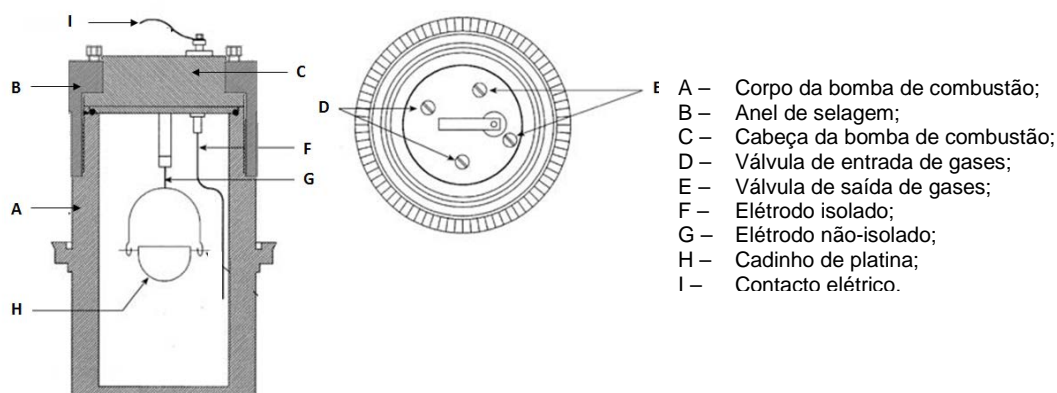
### 3.3.2.2. Sistema calorimétrico de LUND

Os compostos orgânicos fluorados e iodados foram estudados, neste trabalho, num sistema calorimétrico de bomba rotativa, construído em Lund, na Suécia, com base no modelo desenvolvido pelo Professor Stig Sunner <sup>[1,21]</sup>. Posteriormente, este sistema foi transferido para a Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

O equipamento deste sistema calorimétrico é bastante semelhante ao apresentado na secção anterior, estando o respetivo procedimento experimental descrito na literatura <sup>[3,37,55,56]</sup>.

#### a) Bomba de combustão

A figura 3.12 representa a bomba de combustão do sistema calorimétrico de LUND. Constituído por aço inoxidável e revestido internamente a platina, o corpo da bomba (A) possui um volume interno de 0.258 dm<sup>3</sup>, podendo conter o volume necessário de água desionizada ou iodeto de potássio, na combustão de compostos fluorados ou iodados, respetivamente.

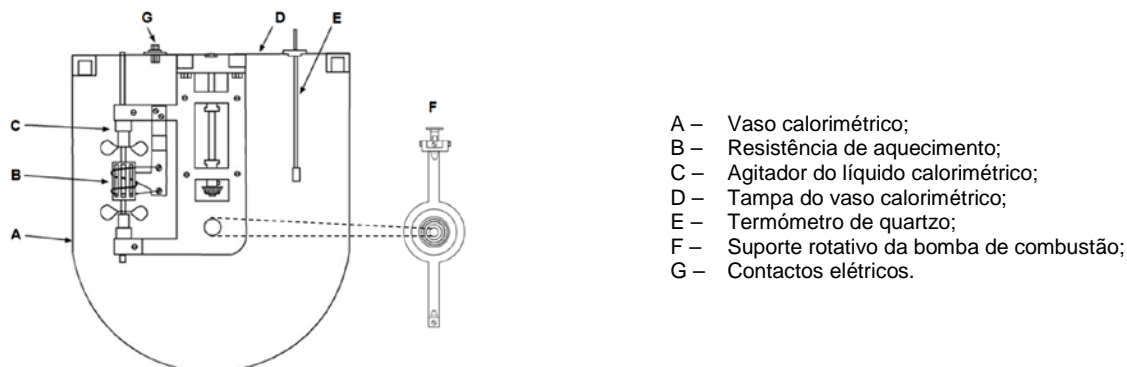


**Figura 3.12.** Representação esquemática da bomba de combustão e da cabeça da bomba de combustão do sistema calorimétrico LUND <sup>[56]</sup>.

O corpo da bomba (A) é fechado com a cabeça da bomba (C) através da selagem com um anel (B) de aço inoxidável. A cabeça da bomba contém duas válvulas de gases, a de entrada (D) e a de saída (E). Também contém o eléctrodo isolado (F) e o eléctrodo não-isolado (G), entre os quais é colocado um fio de platina ao qual se prende um fio de algodão estando a outra extremidade em contacto com a amostra do composto a estudar, no interior do cadinho de platina (H). A bomba de combustão é pressurizada com oxigénio a 3.04 MPa. A ignição é realizada pela descarga de um condensador pelo contacto eléctrico (I).

### b) Vaso calorimétrico

O vaso calorimétrico (A) deste sistema calorimétrico, representado na figura 3.13, é construído por aço inoxidável, revestido internamente por cobre e inclui todos os seus componentes acoplados à respetiva tampa (D). A bomba de combustão contendo a amostra a queimar, é fechada, pressurizada com oxigénio e colocada no suporte rotativo (F), responsável pela rotação da bomba nos seus eixos axial e longitudinal.



**Figura 3.13.** Representação do vaso calorimétrico do sistema calorimétrico LUND <sup>[56]</sup>.

Após estabelecido o contato elétrico (G), um volume conhecido de água destilada é adicionada no interior do vaso calorimétrico (A), sendo acionada a resistência de aquecimento (B), se necessário, de modo à experiência ser iniciada a uma determinada temperatura que assegure que a temperatura final é a mais próxima possível de 298.15 K. Também se aciona o agitador do líquido calorimétrico (C) e o termómetro de quartzo (E), após este último ter sido introduzido no respetivo orifício. Os veios do agitador (C) e do suporte rotativo da bomba (F) são ligados a dois motores elétricos.

### c) Banho externo

O banho exterior do sistema calorimétrico de LUND encontra-se representado na figura 3.1, apresentando características idênticas ao banho exterior do sistema calorimétrico NPL (seção 3.2.1.1, c)).

### 3.4. Resultados experimentais

#### 3.4.1. Compostos halogenados

##### 3.4.1.1. Compostos orgânicos fluorados

Neste trabalho, os compostos fluorados do benzonitrilo foram queimados no sistema calorimétrico de bomba rotativa LUND, apresentado na seção 3.3.2.2..

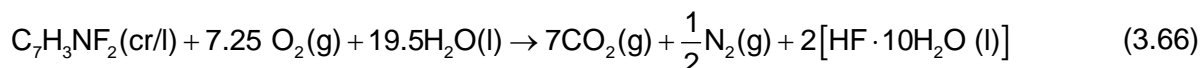
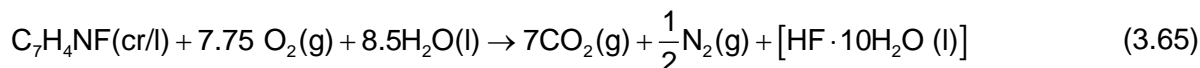
A calibração deste sistema calorimétrico foi realizada por outros investigadores, tendo sido obtido um equivalente energético,  $\epsilon_{\text{cal}}$ , de  $(25157.4 \pm 1.1) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$ , para uma massa base de água de 5222.5 g. A tabela 3.4 apresenta os valores obtidos nas experiências de confirmação do equivalente energético, realizadas periodicamente ao longo do tempo em que foi utilizado o calorímetro.

**Tabela 3.4.** Experiências de confirmação do equivalente energético do sistema calorimétrico de bomba rotativa de LUND

Experiência	1	2	3	4
$m_{\text{AB}} / \text{g}$	0.92191	0.85835	0.61422	0.95998
$m_{\text{algodão}} / \text{g}$	0.00346	0.00206	0.00246	0.00311
$T_i / \text{K}$	297.1816	297.2482	297.5046	297.1422
$T_f / \text{K}$	298.1678	298.1679	298.1642	298.1660
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.97059	0.90355	0.64620	1.01072
$\epsilon_i / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	13.67	13.47	13.18	13.60
$\epsilon_f / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	14.67	14.40	13.84	14.63
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0.4	-1.0	-3.7	-2.1
$\Delta_c U_{\text{AB}} / \text{J}$	24370.98	22717.00	16236.36	25397.09
$\Delta_c U_{\text{algodão}} / \text{J}$	56.19	33.45	39.95	50.51
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	0.55	0.28	0.35	0.60
$\Delta U_{\text{carb}} / \text{J}$	1.65	0.99	1.65	1.65
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.09	1.15	1.27	1.27
$\Delta U_{\text{IBP}} / \text{J}$	24427.16	22750.89	16276.28	25447.82
$\epsilon_{\text{cal}} / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	25155.43	25161.79	25159.03	25155.53

As tabelas 3.6 a 3.14 apresentam os resultados detalhados das experiências de combustão para os compostos fluorados do benzonitrilo estudados neste trabalho, em que os valores de  $\Delta U_{\text{PBI}}$  foram determinados com base da equação (3.35) e o equivalente energético,  $\epsilon_{\text{cal}}$ , é corrigido para a variação de massa de água utilizada relativamente à massa base de 5222.5 g.

Os valores das energias mássicas de combustão,  $\Delta_c u^\circ$ , dos isómeros monofluoro- e difluorobenzonitrilo, apresentados em cada experiência de combustão, referem-se às reações de combustão (3.65) e (3.66), respetivamente.



As experiências de combustão dos derivados fluorados do benzonitrilo realizaram-se na presença de 10.00 cm<sup>3</sup> de água desionizada, sob atmosfera de oxigénio à pressão de 3.04 MPa. Sacos de polietileno, de formula química (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub>, foram utilizados como auxiliares de combustão para encerrar as amostras dos isómeros fluorados líquidos, à temperatura ambiente e para evitar a perda de massa dos isómeros sólidos, devido à sua elevada volatilidade. Os sacos de polietileno foram preparados a partir de pipetas de polietileno comercializadas por Coastar® (lote 5155), cuja energia mássica de combustão padrão foi determinada neste laboratório, por outro investigador <sup>[57]</sup>, apresentado um valor de  $\Delta_c u^\circ = -(46282.4 \pm 4.8) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ .

No estudo de cada composto, foi considerado  $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -0.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ , a  $T = 298.15 \text{ K}$ , um valor típico para a maioria dos compostos orgânicos <sup>[58]</sup>.

Na tabela 3.5 encontram-se apresentados os valores médios de energia mássica de combustão,  $\langle \Delta_c u^\circ \rangle$ , a energia interna molar de combustão padrão,  $\Delta_c U_m^\circ$ , a entalpia molar de combustão padrão,  $\Delta_c H_m^\circ$ , e a entalpia molar de formação padrão, a  $T = 298.15 \text{ K}$ , no estado condensado,  $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l})$ , para cada composto fluorado estudado.

**Tabela 3.5.** Energias e entalpias de combustão, e entalpias molares de formação padrão ( $p^\circ = 0.1$  MPa), no estado condensado, a  $T = 298.15$  K, dos derivados fluorados estudados.

Composto	$-\langle \Delta_c U^\circ \rangle$ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$-\Delta_c U_m^\circ(\text{cr,l})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H_m^\circ(\text{cr,l})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2-Fluorobenzonitrilo	$28672.4 \pm 2.7$	$3472.6 \pm 1.2$	$3473.2 \pm 1.2$	$32.1 \pm 1.6$
3-Fluorobenzonitrilo	$28680.0 \pm 3.2$	$3473.5 \pm 1.3$	$3474.1 \pm 1.3$	$31.2 \pm 1.7$
4-Fluorobenzonitrilo	$28493.8 \pm 1.0$	$3450.9 \pm 1.1$	$3451.5 \pm 1.1$	$53.8 \pm 1.6$
2,3-Difluorobenzonitrilo	$24101.6 \pm 2.4$	$3352.6 \pm 1.2$	$3352.0 \pm 1.2$	$189.6 \pm 2.0$
2,4-Difluorobenzonitrilo	$23770.5 \pm 1.8$	$3306.5 \pm 1.1$	$3305.9 \pm 1.1$	$235.7 \pm 1.9$
2,5-Difluorobenzonitrilo	$23866.2 \pm 1.5$	$3319.8 \pm 1.1$	$3319.2 \pm 1.1$	$222.4 \pm 1.9$
2,6-Difluorobenzonitrilo	$23869.7 \pm 2.5$	$3320.3 \pm 1.2$	$3319.7 \pm 1.2$	$221.9 \pm 2.0$
3,4-Difluorobenzonitrilo	$23926.9 \pm 1.4$	$3328.3 \pm 1.1$	$3327.7 \pm 1.1$	$213.9 \pm 1.9$
3,5-Difluorobenzonitrilo	$23831.6 \pm 1.8$	$3315.0 \pm 1.1$	$3314.4 \pm 1.1$	$227.2 \pm 1.9$



**Tabela 3.6.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 2-fluorbenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.38017	0.39581	0.34619	0.29328	0.34854	0.33967
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00266	0.00340	0.00309	0.00350	0.00279	0.00303
$m_{\text{polietileno}} / \text{g}$	0.22480	0.25000	0.19236	0.21785	0.23917	0.18729
$T_i / \text{K}$	298.2556	298.2209	298.3856	298.3951	298.2936	298.3974
$T_f / \text{K}$	299.1211	299.1502	299.1523	299.1471	299.1479	299.1464
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.84914	0.91361	0.75137	0.73720	0.83931	0.73367
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	51.40	51.48	51.29	51.26	51.38	51.27
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	53.19	53.39	52.88	52.83	53.16	52.77
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0.9	0.3	0.1	- 0.7	- 0.8	1.8
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	21409.47	23032.90	18941.64	18581.96	21155.71	18500.56
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	43.20	55.22	50.18	56.84	45.31	49.21
$\Delta U_{\text{polietileno}} / \text{J}$	10404.07	11570.78	8902.81	10082.50	11069.44	8668.36
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	28.72	23.16	30.27	6.33	15.40	10.63
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.27	1.25	1.28	1.27	1.25	1.26
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	32.88	34.09	30.94	30.58	32.86	30.71
$-\Delta_c U^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	28672.78	28674.68	28676.18	28660.84	28669.88	28680.17

Tabela 3.7. Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 3-fluorobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.37620	0.36877	0.45654	0.46284	0.45618	0.49777
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00300	0.00333	0.00316	0.00349	0.00306	0.00313
$m_{\text{polietileno}} / \text{g}$	0.25535	0.24028	0.16494	0.17198	0.22200	0.19256
$T_i / \text{K}$	298.2412	298.2777	298.3165	298.2927	298.2105	298.2170
$T_f / \text{K}$	299.1575	299.1577	299.1575	299.1547	299.1570	299.1565
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.90104	0.86488	0.82692	0.84730	0.93051	0.92405
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	51.46	51.42	51.41	51.43	51.51	51.52
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	53.39	53.25	53.03	53.10	53.41	53.34
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0.6	0.0	0.6	-0.2	3.7	2.9
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	22717.10	21803.16	20848.10	21359.21	23472.18	23306.02
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	48.72	54.08	51.32	56.68	49.69	50.83
$\Delta U_{\text{polietileno}} / \text{J}$	11818.21	11120.87	7633.70	7959.43	10274.79	8912.08
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	29.25	21.25	33.43	33.79	33.13	35.58
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.26	1.26	1.25	1.26	1.27	1.27
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	34.02	33.30	31.12	31.42	33.37	32.21
$-\Delta_c U^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	28673.64	28672.88	28690.91	28688.17	28675.57	28678.71

**Tabela 3.8.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 4-fluorobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.45607	0.45229	0.44796	0.43988	0.45631	0.43784
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00331	0.00337	0.00320	0.00313	0.00316	0.00358
$m_{\text{polietileno}} / \text{g}$	0.26747	0.23336	0.26115	0.25465	0.26488	0.24933
$T_i / \text{K}$	298.1282	298.1946	298.1502	298.1704	298.1319	298.1825
$T_f / \text{K}$	299.1563	299.1548	299.1573	299.1559	299.1549	299.1563
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1.01171	0.94466	0.99083	0.96950	1.00723	0.95793
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	51.39	51.33	51.37	51.35	51.39	51.34
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	53.72	53.48	553.65	53.59	53.70	53.55
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	-2.0	-0.9	-1.9	-0.7	-2.3	-1.4
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	25496.54	23810.97	24970.79	24438.04	25382.43	24143.47
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	53.75	54.73	51.97	50.83	51.32	58.14
$\Delta U_{\text{polietileno}} / \text{J}$	12379.33	10800.23	12086.49	11785.78	12259.32	11539.74
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	34.63	33.19	33.73	33.73	34.39	34.69
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.25	1.25	1.25	1.25	1.24	1.28
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	35.22	33.84	34.93	34.63	35.12	34.41
$-\Delta_c U^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	28490.43	28497.38	28492.68	28492.23	28494.45	28495.87

Tabela 3.9. Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa) do 2,3-difluorobenzonitrilo, a  $T = 298.15$  K

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.42462	0.49812	0.38297	0.51774	0.45837	0.53005
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00440	0.00386	0.00419	0.00422	0.00433	0.00392
$m_{\text{polietileno}} / \text{g}$	0.19746	0.17243	0.19915	0.19431	0.17583	0.17206
$T_i / \text{K}$	298.362	298.3404	298.4041	298.2813	298.3721	298.3109
$T_f / \text{K}$	299.150	299.1513	299.1537	299.1524	299.1522	299.1519
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.77250	0.79585	0.73531	0.85541	0.76409	0.82551
$\varepsilon_i / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	51.37	51.43	51.32	51.50	51.38	51.47
$\varepsilon_f / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	52.81	52.77	52.69	52.97	52.70	52.84
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0.1	1.8	1.1	0.1	2.2	2.2
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	9474.25	20068.50	18539.71	21564.45	19268.85	20817.86
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	71.46	62.69	68.05	68.53	70.32	63.66
$\Delta U_{\text{polietileno}} / \text{J}$	9139.12	7980.28	9216.96	8993.16	8137.82	7963.14
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	13.61	3.58	3.88	6.63	2.15	4.42
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.25	1.24	1.25	1.29	1.26	1.26
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	17.02	14.03	18.97	14.70	15.02	13.92
$-\Delta_c U^0 / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	24099.55	24106.71	24105.85	24107.48	24092.92	24097.05

**Tabela 3.10.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 2,4-difluorobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.478342	0.467165	0.511605	0.408264	0.484036	0.458799
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00358	0.00372	0.00345	0.00380	0.00347	0.00381
$m_{\text{polietileno}} / \text{g}$	0.250685	0.256241	0.261867	0.259114	0.260386	0.24685
$T_i / \text{K}$	298.2111	298.216	298.1644	298.2704	298.1927	298.2686
$T_f / \text{K}$	299.1424	299.1471	299.1478	299.1508	299.1469	299.1739
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.91558	0.91554	0.96760	0.86466	0.93852	0.89015
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	51.36	51.36	51.41	51.31	51.38	51.33
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	53.34	53.34	53.49	53.20	53.41	53.27
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0.1	-2.5	-0.9	0.4	0.1	0.3
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	23081.70	23070.80	24389.16	21799.04	23660.05	22441.42
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	58.14	60.41	56.03	61.71	56.35	61.87
$\Delta U_{\text{polietileno}} / \text{J}$	11602.29	11859.45	12119.85	11992.43	12051.28	11424.83
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	32.4171	29.9694	32.3574	18.6861	31.4022	31.7007
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.24	1.25	1.25	1.25	1.26	1.25
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	17.22224	17.75034	17.11044	20.12664	17.47431	17.62382
$-\Delta_c u^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	23773.00	23767.26	23775.77	23774.07	23765.87	23769.45

Tabela 3.11. Energia mássica de combustão padrão (  $p^0 = 0.1$  MPa) do 2,5-difluorobenzonitrilo, a  $T = 298.15$  K

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.48809	0.47924	0.50364	0.45527	0.45434	0.44641
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00339	0.00357	0.00402	0.00388	0.00355	0.00371
$m_{\text{polietileno}} / \text{g}$	0.24781	0.23866	0.23828	0.24864	0.24744	0.24450
$T_i / \text{K}$	298.2182	298.2332	298.2134	298.2399	298.2416	298.2545
$T_f / \text{K}$	299.1549	299.1442	299.1474	299.1467	299.1452	299.1454
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.92145	0.89580	0.91851	0.89146	0.88840	0.87493
$\varepsilon_i / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	51.36	51.34	51.36	51.33	51.33	51.32
$\varepsilon_f / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	53.34	53.25	53.27	53.23	53.23	53.15
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	-1.2	1.5	-1.2	-0.6	-1.5	0.4
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	23224.76	22588.22	23150.50	22470.95	22390.43	22057.87
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	55.05	57.98	65.28	63.01	57.65	60.25
$\Delta U_{\text{polietileno}} / \text{J}$	11469.31	11045.81	11028.2	11507.77	11452.16	11315.94
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	32.24	29.13	19.46	19.22	20.36	8.06
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.20	1.28	1.28	1.26	1.27	1.28
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	16.90	16.82	16.39	17.88	17.85	18.06
$-\Delta_c u^0 / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	23871.20	23867.80	23868.61	23860.89	23864.31	23869.42

**Tabela 3.12.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 2,6-difluorobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.48962	0.51097	0.51959	0.44395	0.40449	0.46186
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00376	0.00355	0.00367	0.00342	0.00364	0.00378
$m_{\text{polietileno}} / \text{g}$	0.26345	0.26552	0.25239	0.27411	0.27512	0.25844
$T_i / \text{K}$	298.1919	298.1571	298.3655	298.2035	298.2394	298.2147
$T_f / \text{K}$	299.1577	299.1469	299.1463	299.1455	299.1457	299.1451
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.95123	0.97436	0.95874	0.92656	0.89165	0.91441
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	51.40	51.42	51.40	51.37	51.33	51.36
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	53.38	53.44	53.37	53.34	53.27	53.26
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	-1.7	2.4	0.8	1.2	-0.6	3.5
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	23973.34	24572.92	24172.89	23362.74	22475.75	23065.09
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	61.06	57.65	59.6	55.54	59.11	61.39
$\Delta U_{\text{polietileno}} / \text{J}$	12193.06	12288.97	11681.06	12686.53	12733.33	11961.39
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	10.87	10.45	10.03	6.87	8.72	2.87
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.24	1.27	1.27	1.26	1.29	1.26
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	17.60	17.39	16.85	19.32	20.98	18.12
$-\Delta_c u^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	23877.18	23872.94	23875.27	23864.12	23865.87	23862.8

Tabela 3.13. Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 3,4-difluorobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.51973	0.47394	0.48879	0.46566	0.46410	0.44997
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00375	0.00389	0.00438	0.00382	0.00412	0.00400
$m_{\text{polietileno}} / \text{g}$	0.27994	0.27217	0.26536	0.24999	0.25314	0.24423
$T_i / \text{K}$	298.1208	298.1766	298.1756	298.2281	298.2222	298.2531
$T_f / \text{K}$	299.1473	299.1453	299.1457	299.1475	299.1472	299.1475
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1.01035	0.95254	0.95537	0.90386	0.90911	0.87857
$\varepsilon_i / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	51.46	51.40	51.40	51.35	51.35	51.32
$\varepsilon_f / \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$	53.53	53.39	53.41	53.21	53.26	53.14
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	1.0	1.8	-1.2	2.5	-0.5	1.6
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	25474.8	24020.22	24079.68	22795.22	22916.24	22154.05
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	60.9	63.17	71.13	62.04	66.91	64.96
$\Delta U_{\text{polietileno}} / \text{J}$	12956.20	12596.64	12281.56	11570.32	11715.81	11303.43
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	2.63	4.66	14.45	2.21	10.51	2.09
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.25	1.26	1.25	1.28	1.25	1.25
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	17.92	18.31	17.68	17.67	17.82	17.94
$-\Delta_c u^0 / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	23930.24	23921.57	23926.01	23929.64	23928.71	23924.97



**Tabela 3.14.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 3,5-difluorobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.47107	0.50119	0.50761	0.50313	0.50641	0.49832
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00358	0.00377	0.00357	0.00399	0.00353	0.00350
$m_{\text{polietileno}} / \text{g}$	0.24403	0.25990	0.24846	0.25568	0.26998	0.26204
$T_i / \text{K}$	298.2371	298.1758	298.1926	298.1856	298.155	298.1753
$T_f / \text{K}$	299.1490	299.1459	299.1479	299.1495	299.1468	299.1458
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.89762	0.95501	0.93925	0.94842	0.97767	0.95511
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	51.34	51.40	51.39	51.40	51.42	51.40
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	53.25	53.38	53.31	53.36	53.47	53.39
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	-1.7	-3.4	0.3	1.8	0.5	1.5
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	22622.08	24061.78	23679.21	23916.33	24648.71	24083.87
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	58.14	61.22	57.98	64.80	57.33	56.84
$\Delta U_{\text{polietileno}} / \text{J}$	11294.16	12028.57	11499.43	11833.50	12495.17	12127.73
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	23.28	10.03	7.64	9.49	12.12	9.25
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.30	1.26	1.25	1.24	1.26	1.28
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	17.22	17.29	16.79	17.11	17.60	17.41
$-\Delta_c u^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	23837.92	23832.74	23831.94	23833.71	23827.47	23825.54

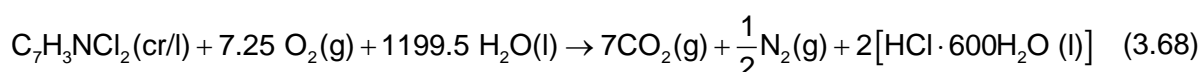
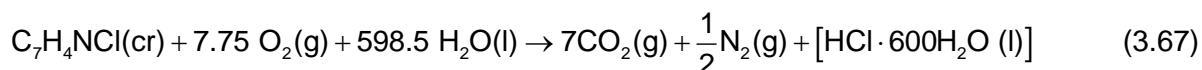
### 3.4.1.2. Compostos orgânicos clorados

As energias mássicas de combustão dos compostos organoclorados estudados neste trabalho foram determinadas utilizando o sistema calorimétrico de bomba rotativa NPL, referido na seção 3.3.2.1.. Apenas o isómero 3,4-diclorobenzonitrilo foi estudado no sistema calorimétrico de bomba rotativa LUND, apresentado na seção 3.3.2.2..

A calibração do sistema calorimétrico NLP foi efetuada com ácido benzóico padrão termoquímico (NIST Standard Reference Material 39j) para uma massa base de água de 3969.2 g, tendo sido obtido um equivalente energético,  $\epsilon_{\text{cal}}$ , de  $(20361.4 \pm 0.6) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . Este valor resulta da média de seis experiências concordantes, cujos detalhes de cada experiência são apresentados na tabela 3.16. O equivalente energético e condições de calibração do sistema calorimétrico LUND foram as mesmas referidas para os compostos fluorados.

As tabelas 3.17 a 3.25 apresentam os resultados detalhados das experiências de combustão para os compostos clorados do benzonitrilo estudados neste trabalho, em que os valores de  $\Delta U_{\text{PBI}}$  foram determinados com base da equação (3.35).

Os valores das energias mássicas de combustão,  $\Delta_c u^\circ$ , dos isómeros monoclouro- e diclorobenzonitrilo, apresentados em cada experiência de combustão, referem-se às reações de combustão (3.67) e (3.68), respetivamente.



As experiências de combustão dos derivados clorados do benzonitrilo realizaram-se na presença de um volume de  $25.00 \text{ cm}^3$  de óxido de arsénio (III) ( $\approx 0.09000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), sob atmosfera de oxigénio à pressão de 3.04 MPa. As amostras dos compostos mais voláteis foram encerradas em sacos feitos de Melinex<sup>®</sup>, de fórmula química  $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_x$ , cuja energia mássica de combustão padrão utilizada neste trabalho foi de  $\Delta_c u^\circ = -(22902 \pm 5) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , valor determinado por Skinner e Snelson<sup>[59]</sup>, e posteriormente confirmado neste laboratório. O *n*-hexadecano também foi utilizado como auxiliar de combustão nos isómeros 2,6-diclorobenzonitrilo e 3,5-diclorobenzonitrilo, sendo utilizado o valor de energia mássica de combustão padrão, determinada no laboratório, de  $\Delta_c u^\circ = -(47150.4 \pm 1.3) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Para cada composto foi considerado  $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -0.2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$ , a  $T = 298.15 \text{ K}$ , um valor típico para a maioria dos compostos orgânicos [58].

Os valores médios da energia mássica de combustão,  $\langle \Delta_c u^\circ \rangle$ , as energias internas molares de combustão padrão,  $\Delta_c U_m^\circ$ , as entalpias molares de combustão padrão,  $\Delta_c H_m^\circ$ , e as entalpias molares de formação padrão, a  $T = 298.15 \text{ K}$ , no estado condensado,  $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l})$ , dos composto organoclorados estudados, encontram-se compilados na tabela 3.15.

**Tabela 3.15.** Energias e entalpias de combustão, e entalpias molares de formação padrão ( $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ ), no estado condensado, a  $T = 298.15 \text{ K}$ , dos derivados clorados estudados.

Composto	$-\langle \Delta_c u^\circ \rangle$ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$-\Delta_c U_m^\circ(\text{cr})$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H_m^\circ(\text{cr})$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
2-Clorobenzonitrilo	$25235.4 \pm 1.1$	$3471.5 \pm 0.9$	$3472.1 \pm 0.9$	$122.2 \pm 1.3$
3-Clorobenzonitrilo	$25192.1 \pm 1.7$	$3465.6 \pm 1.0$	$3466.2 \pm 1.0$	$116.3 \pm 1.4$
4-Clorobenzonitrilo	$25173.6 \pm 2.0$	$3463.0 \pm 1.0$	$3463.6 \pm 1.0$	$113.7 \pm 1.4$
2,3-Diclorobenzonitrilo	$19320.2 \pm 1.8$	$3323.3 \pm 1.0$	$3322.7 \pm 1.0$	$92.1 \pm 1.4$
2,4-Diclorobenzonitrilo	$19287.4 \pm 1.4$	$3317.7 \pm 1.0$	$3317.1 \pm 1.0$	$86.5 \pm 1.4$
2,5-Diclorobenzonitrilo	$19282.4 \pm 1.7$	$3316.8 \pm 1.0$	$3316.2 \pm 1.0$	$85.6 \pm 1.4$
2,6-Diclorobenzonitrilo	$19299.8 \pm 2.3$	$3319.8 \pm 1.2$	$3319.2 \pm 1.2$	$88.6 \pm 1.5$
3,4-Diclorobenzonitrilo	$19284.7 \pm 1.6$	$3317.2 \pm 1.0$	$3316.6 \pm 1.0$	$86.0 \pm 1.4$
3,5-Diclorobenzonitrilo	$19319.8 \pm 1.8$	$3323.2 \pm 1.1$	$3322.6 \pm 1.1$	$92.0 \pm 1.4$

Tabela 3.16. Equivalente energético do sistema calorimétrico de bomba rotativa NPL.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{AB} / g$	0.90069	1.37266	1.12092	0.83700	0.91014	0.94685
$m_{alg.} / g$	0.00282	0.00183	0.00185	0.00158	0.00179	0.00183
$T_i / K$	23.7857	23.2061	23.5567	23.8775	23.7861	24.7758
$T_f / K$	24.9913	25.028	25.047	24.999	25.0023	25.0425
$\Delta T_{ad} / K$	1.17178	1.7842	1.45749	1.08856	1.18243	1.23184
$\varepsilon_i / J \cdot K^{-1}$	15.45	16.02	15.71	15.37	15.46	15.50
$\varepsilon_f / J \cdot K^{-1}$	16.42	17.50	16.93	16.28	16.44	16.53
$\Delta m(H_2O) / g$	-0.2	-2.2	-2.1	-2.6	1.8	-4.5
$\Delta U_{AB} / J$	23826.94	36314.66	29653.76	22141.90	24076.96	25048.21
$\Delta U_{alg.} / J$	45.80	29.72	30.04	25.66	29.07	29.72
$-\Delta U_{carb} / J$	0.00	0.00	0.00	0.00	4.29	0.00
$\Delta U_{HNO3} / J$	0.21	0.18	0.16	0.20	0.14	0.20
$\Delta U_{ign} / J$	1.22	1.22	1.22	1.21	1.22	1.21
$-\Delta U_{pBt} / J$	23874.16	36345.78	29685.18	22168.97	24103.09	25079.34
$\varepsilon_{cal} / J \cdot K^{-1}$	20359.69	20364.11	20360.39	20360.95	20361.41	20361.74

**Tabela 3.17.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 2-clorobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.75140	0.83926	0.69847	0.81590	0.68454	0.72481
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00212	0.00211	0.00211	0.00213	0.00177	0.00234
$m_{\text{poliéster}} / \text{g}$	0.04148	0.04287	0.04496	0.04142	0.04195	0.08815
$T_i / \text{K}$	297.1256	297.0269	297.1944	297.0596	297.205	297.1113
$T_f / \text{K}$	298.1501	298.1618	298.152	298.165	298.1425	298.1562
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.98799	1.10005	0.92270	1.06952	0.90254	1.00740
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	116.79	116.88	116.75	116.85	116.73	116.82
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	114.57	114.55	114.59	114.59	114.6	114.66
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	-1.7	-0.8	5.1	0.0	2.0	0.9
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	20224.2	22522.45	18913.82	21900.84	18489.05	20632.54
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	34.43	34.27	34.27	34.59	28.74	38.00
$\Delta U_{\text{poliéster}} / \text{J}$	949.92	981.9	1029.65	948.55	960.66	2018.87
$-\Delta U_{\text{carb}} / \text{J}$	0.00	8.58	0.00	0.00	16.17	0.00
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	29.49	35.58	21.49	38.57	27.58	31.16
$\Delta U_{\text{As}_2\text{O}_3} / \text{J}$	202.20	247.01	160.82	237.05	172.13	204.50
$\Delta U_{\text{H}_2\text{PtCl}_6} / \text{J}$	0.40	0.13	0.52	0.29	0.28	0.28
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.11	1.11	1.11	1.11	0.95	1.11
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	46.38	51.22	43.76	49.84	42.61	47.80
$-\Delta_c U^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	25234.74	25237.61	25231.31	25238.33	25233.32	25236.86

Tabela 3.18. Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 3-clorobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.87270	0.71776	0.67396	0.69192	0.63548	0.65745
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00239	0.00233	0.00225	0.00239	0.00241	0.00206
$m_{\text{poliéster}} / \text{g}$	0.04434	0.04220	0.08729	0.09138	0.08092	0.09078
$T_i / \text{K}$	296.9827	297.5065	297.1706	297.137	297.2169	297.2002
$T_f / \text{K}$	298.1587	298.4766	298.1506	298.1425	298.1397	298.1617
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1.14014	0.94529	0.94120	0.96782	0.88568	0.92483
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	116.91	116.89	116.91	116.93	116.86	116.89
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	114.56	114.52	114.62	114.66	114.58	114.52
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	4.7	2.4	2.2	1.9	4.2	2.6
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	23369.55	19365.56	19281.82	19825.99	18151.77	18947.97
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	38.81	37.84	36.54	38.81	39.14	33.45
$\Delta U_{\text{poliéster}} / \text{J}$	1015.49	966.37	1999.22	2092.89	1853.23	2078.95
$-\Delta U_{\text{carb}} / \text{J}$	14.52	14.52	3.30	14.19	0.00	0.00
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	34.33	34.33	31.49	34.03	26.42	22.39
$\Delta U_{\text{As}_2\text{O}_3} / \text{J}$	248.92	215.98	196.42	197.23	182.57	206.22
$\Delta U_{\text{H}_2\text{PtCl}_6} / \text{J}$	1.06	0.40	0.70	0.29	0.70	0.70
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.12	1.10	1.11	1.10	1.11	1.11
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	53.15	44.26	44.71	45.92	42.23	44.09
$-\Delta_c U^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	25200.31	25190.73	25188.50	25192.23	25189.59	25191.53

**Tabela 3.19.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 4-clorobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.68837	0.62913	0.70261	0.75319	0.63612	0.69472
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00224	0.00242	0.00216	0.00213	0.00214	0.00232
$m_{\text{poliéster}} / \text{g}$	0.00000	0.04827	0.05117	0.05549	0.05450	0.04841
$T_i / \text{K}$	297.2473	297.2538	297.1924	297.1177	297.2504	297.1836
$T_f / \text{K}$	298.1430	298.1311	298.1644	298.1567	298.1414	298.1410
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.85996	0.84147	0.93662	1.00334	0.85615	0.92148
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	116.82	116.82	116.89	116.95	116.83	116.88
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	114.42	114.66	114.57	114.57	114.65	114.61
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	5.0	2.1	1.3	4.5	3.1	2.8
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	17627.42	17238.22	19184.37	20564.57	17542.55	18880.1
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	36.38	39.30	35.08	34.59	34.75	37.68
$\Delta U_{\text{poliéster}} / \text{J}$	0.00	1105.50	1171.98	1270.90	1248.05	1108.70
$-\Delta U_{\text{carb}} / \text{J}$	0.00	0.00	0.00	14.52	0.00	5.61
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	26.98	43.13	35.37	37.91	37.01	31.64
$\Delta U_{\text{As}_2\text{O}_3} / \text{J}$	195.80	176.64	204.36	226.57	168.89	176.42
$\Delta U_{\text{H}_2\text{PtCl}_6} / \text{J}$	0.43	0.45	0.29	0.24	0.43	0.43
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	40.16	39.67	44.05	47.05	40.52	43.50
$-\Delta_c U^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	25172.03	25167.34	25182.16	25175.36	25172.77	25171.78

Tabela 3.20. Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 2,3-diclorobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.76187	0.74160	0.79028	0.64632	0.55596	0.61341
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00229	0.00249	0.00205	0.00223	0.00213	0.00197
$m_{\text{poliéster}} / \text{g}$	0.04930	0.04122	0.04882	0.04647	0.04517	0.05034
$T_i / \text{K}$	297.2732	297.3704	297.277	297.4178	297.5061	297.4604
$T_f / \text{K}$	298.1083	298.1721	298.1387	298.1343	298.1461	298.1506
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.79756	0.76647	0.82645	0.68163	0.5920	0.65529
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	137.84	137.81	137.86	137.73	116.68	116.74
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	133.81	133.84	133.73	133.94	113.57	113.42
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	-1.0	6.2	-5.0	6.5	-6.3	-6.2
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	16345.23	15730.82	16923.42	13990.44	12106.45	13401.15
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	37.19	40.44	33.29	36.22	34.59	31.99
$\Delta U_{\text{poliéster}} / \text{J}$	1129.03	943.98	1118.06	1064.15	1034.45	1152.79
$-\Delta U_{\text{carb}} / \text{J}$	0.00	20.79	3.30	21.78	22.11	0.00
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	24.24	23.40	27.82	24.60	17.43	16.95
$\Delta U_{\text{As}_2\text{O}_3} / \text{J}$	394.55	376.00	429.60	362.39	271.20	320.79
$\Delta U_{\text{H}_2\text{PtCl}_6} / \text{J}$	0.70	0.40	0.69	0.68	0.68	0.68
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	42.30	40.75	43.44	36.67	27.51	30.11
$-\Delta_c U^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	19317.23	19318.55	19327.10	19320.94	19322.79	19314.72



**Tabela 3.21.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 2,4-diclorobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.61450	0.56606	0.65160	0.66024	0.63698	0.89822
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00249	0.00231	0.00235	0.00273	0.00248	0.00277
$m_{\text{poliéster}} / \text{g}$	0.06671	0.03163	0.03274	0.03546	0.03355	0.03239
$T_i / \text{K}$	297.4705	297.4946	297.4633	297.4209	297.4363	297.221
$T_f / \text{K}$	298.1790	298.1166	298.1702	298.1395	298.1298	298.1683
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.67337	0.58501	0.67110	0.68315	0.65773	0.91095
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	117.02	116.94	117.02	117.03	117.00	117.23
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	113.48	113.40	113.31	113.27	113.33	112.87
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	1.4	3.7	2.2	1.5	2.5	0.8
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	13792.50	11988.30	13748.25	13993.27	13475.32	18657.04
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	40.44	37.51	38.16	44.34	40.28	44.98
$\Delta U_{\text{poliéster}} / \text{J}$	1527.69	724.43	749.79	812.16	768.30	741.80
$-\Delta U_{\text{carb}} / \text{J}$	0.00	0.00	0.00	6.27	0.00	0.00
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	25.55	7.64	23.88	23.88	21.61	31.16
$\Delta U_{\text{As}_2\text{O}_3} / \text{J}$	311.38	273.02	339.40	355.24	329.66	477.01
$\Delta U_{\text{H}_2\text{PtCl}_6} / \text{J}$	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43	0.43
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	30.93	27.12	30.24	30.71	29.77	39.08
$-\Delta_c U^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	19293.86	19287.97	19285.37	19285.08	19286.74	19285.45

**Tabela 3.22.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 2,5-diclorobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$ 

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.70983	0.81580	0.74149	0.73563	0.83101	0.80353
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00202	0.00209	0.00233	0.00221	0.00197	0.00217
$T_i / \text{K}$	297.6917	297.2944	297.3874	297.4157	297.2741	297.3071
$T_f / \text{K}$	298.4084	298.1259	298.1431	298.1683	298.1235	298.1319
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.69044	0.79495	0.72078	0.71517	0.80840	0.78182
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	116.76	116.85	116.79	116.78	116.86	116.84
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	113.26	112.98	113.23	113.14	113.00	113.05
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	-0.3	-3.8	-5.5	-0.6	-4.4	0.7
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	-14136.1	-16265.7	-14742.7	-14642.6	-16538.9	-16011.7
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	32.80	33.94	37.84	35.89	31.99	35.24
$-\Delta U_{\text{carb}} / \text{J}$	0.00	0.00	15.84	8.91	8.58	0.00
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	28.54	27.34	28.54	20.30	27.34	27.34
$\Delta U_{\text{As}_2\text{O}_3} / \text{J}$	357.94	439.68	366.35	374.98	430.01	416.15
$\Delta U_{\text{H}_2\text{PcI}_6} / \text{J}$	0.88	0.70	0.33	0.49	0.64	0.63
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.12	1.12	1.11	1.11	1.11	1.11
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	30.51	34.37	31.64	31.53	34.90	33.95
$-\Delta_c U^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	-19279.88	-19281.23	-19277.23	-19287.24	-19280.88	-19287.87

**Tabela 3.23.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 2,6-diclorobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.54342	0.59998	0.81551	0.77486	0.67082	0.76345
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00275	0.00277	0.00210	0.00225	0.00213	0.00219
$m_{n\text{-hexadecano}} / \text{g}$	0.16106	0.19119	0.25675	0.24455	0.20428	0.22610
$T_i / \text{K}$	297.2051	297.0978	296.7667	296.8349	296.9959	296.8668
$T_f / \text{K}$	298.1383	298.1557	298.1801	298.1531	298.1487	298.1611
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.89836	1.02297	1.37842	1.31147	1.11809	1.25925
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	116.85	116.97	117.30	117.23	117.06	117.18
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	114.57	114.70	114.71	114.80	114.69	114.69
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	20364.8	20369.4	20410.0	20380.7	20373.2	20376.9
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	-1.0	0.1	9.8	2.8	1.0	1.9
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	18398.88	20955.89	28294.14	26881.32	22908.93	25806.12
$\Delta U_{n\text{-hexadecano}} / \text{J}$	44.66	44.98	34.10	36.54	34.59	35.57
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	7593.89	9014.64	12105.93	11530.83	9631.77	10660.62
$\Delta U_{\text{As}_2\text{O}_3} / \text{J}$	22.45	32.00	32.00	28.66	19.46	32.24
$\Delta U_{\text{H}_2\text{PtCl}_6} / \text{J}$	214.64	245.84	338.25	277.00	228.76	291.74
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26	0.26
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	1.12	1.12	1.11	1.11	1.11	1.11
$-\Delta_c U^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	35.61	39.85	52.65	50.38	43.70	48.57

**Tabela 3.24.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 3,4-diclorobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$ 

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.69399	0.63664	0.68583	0.68465	0.61375	0.61813
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00268	0.00261	0.00250	0.00273	0.00290	0.00277
$m_{\text{poliéster}} / \text{g}$	0.08632	0.10332	0.09452	0.09607	0.09612	0.09450
$T_i / \text{K}$	297.5178	297.5501	297.5305	297.5091	297.5511	297.5577
$T_f / \text{K}$	298.1637	298.1658	298.1770	298.1533	298.1530	298.1490
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.62961	0.59914	0.63045	0.62854	0.57227	0.57529
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	177.56	177.53	177.56	177.56	156.53	156.53
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	172.60	172.70	172.49	172.77	152.35	152.33
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	2.4	4.0	3.4	3.8	0.6	3.4
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	15956.17	15187.90	15980.04	15932.81	14486.66	14569.80
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	43.52	42.39	40.60	44.34	47.10	44.98
$\Delta U_{\text{poliéster}} / \text{J}$	1976.83	2366.35	2164.62	2200.26	2201.40	2164.16
$-\Delta U_{\text{carb}} / \text{J}$	11.55	38.61	45.21	27.39	17.49	14.85
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	19.22	18.03	14.57	19.22	12.18	19.34
$\Delta U_{\text{As}_2\text{O}_3} / \text{J}$	476.95	459.94	509.55	420.41	349.60	377.38
$\Delta U_{\text{H}_2\text{PtCl}_6} / \text{J}$	2.25	1.79	1.85	1.83	2.00	2.15
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.28	1.28	1.28	1.28	1.28	1.29
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	67.43	64.65	67.54	67.82	55.11	55.12
$-\Delta_c U^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	19282.11	19278.51	19285.64	19289.36	19286.13	19286.57

**Tabela 3.25.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 3,5-diclorobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.73919	0.72950	0.66711	0.59745	0.63609	0.78794
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00220	0.00214	0.00220	0.00183	0.00236	0.00216
$m_{n\text{-hexadecano}} / \text{g}$	0.26611	0.20393	0.23360	0.19959	0.21327	0.22548
$T_i / \text{K}$	296.8121	296.9383	297.0285	297.0775	297.0343	296.8508
$T_f / \text{K}$	298.1747	298.1529	298.2472	298.1519	298.1782	298.1688
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1.32770	1.17706	1.18533	1.03791	1.10782	1.28167
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	117.25	117.10	117.11	116.98	117.04	117.20
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	114.96	114.52	114.83	114.65	114.77	114.71
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	2.1	0.4	-0.7	-1.5	3.7	0.8
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	27210.19	24114.35	24278.11	21255.04	22710.92	26259.71
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	35.73	34.75	35.73	29.72	38.33	35.08
$\Delta U_{n\text{-hexadecano}} / \text{J}$	12547.41	9615.24	11014.28	9410.79	10055.78	10631.35
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	29.61	26.15	29.61	13.01	30.69	35.46
$\Delta U_{\text{As}_2\text{O}_3} / \text{J}$	268.67	300.09	265.01	225.49	253.39	287.27
$\Delta U_{\text{H}_2\text{PtCl}_6} / \text{J}$	0.26	0.26	0.26	0.26	0.64	0.64
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	50.53	45.73	45.44	40.52	42.80	49.39
$-\Delta_c U^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	19315.71	19317.52	19318.82	19307.47	19320.05	19316.85

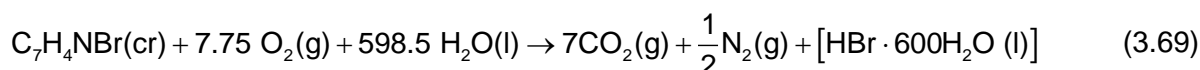
### 3.4.1.3. Compostos orgânicos bromados

A combustão dos compostos organobromados apresentados neste trabalho foi realizada no sistema calorimétrico de bomba rotativa NPL, referido na seção 3.3.2.1..

Para o estudo do isómero 3-bromobenzonitrilo foi utilizado o valor de equivalente energético,  $\epsilon_{\text{cal}}$ , de  $(20361.4 \pm 0.6) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . Para os isómeros 2- e 4-bromobenzonitrilo foi utilizado um novo valor de  $\epsilon_{\text{cal}} = (20361.4 \pm 0.6) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , cujos detalhes das experiências de combustão se encontram na tabela 3.16.

As tabelas 3.26 a 3.28 apresentam os resultados detalhados das experiências de combustão para os compostos bromados do benzonitrilo estudados, em que os valores de  $\Delta U_{\text{PBI}}$  foram determinados com base da equação (3.35), e o equivalente energético,  $\epsilon_{\text{cal}}$ , é corrigido para a variação de massa de água utilizada relativamente à massa base de 3969.2 g.

Os valores das energias mássicas de combustão,  $\Delta_c u^\circ$ , dos bromobenzonitrilos, referem-se à reação de combustão (3.69).



As experiências de combustão dos derivados bromados do benzonitrilo realizaram-se na presença de um volume de 20.00 cm<sup>3</sup> de óxido de arsénio (III) ( $\approx 0.09000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), sob atmosfera de oxigénio à pressão de 3.04 MPa. As amostras do isómero 3-bromobenzonitrilo foram encerradas em sacos feitos de Melinex<sup>®</sup>, de formula química  $(\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4)_x$ , cuja energia mássica de combustão padrão utilizada neste trabalho foi  $\Delta_c u^\circ = -(22902 \pm 5) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ , valor determinado por Skinner e Snelson<sup>[59]</sup>. Para cada composto foi considerado  $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -0.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ , a  $T = 298.15 \text{ K}$ , um valor típico para a maioria dos compostos orgânicos<sup>[58]</sup>.

Os valores médios da energia mássica de combustão,  $\langle \Delta_c u^\circ \rangle$ , as energias internas molares de combustão padrão,  $\Delta_c U_m^\circ$ , as entalpias molares de combustão padrão,  $\Delta_c H_m^\circ$ , e as entalpias molares de formação padrão, a  $T = 298.15 \text{ K}$ , no estado condensado,  $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}, \text{l})$ , dos compostos organoclorados estudados, encontram-se compilados na tabela 3.29.

**Tabela 3.26.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 2-bromobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.72267	0.65062	0.62121	0.65352	0.62278	0.62228
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00359	0.00463	0.00296	0.00324	0.00371	0.00380
$T_i / \text{K}$	297.4133	297.4736	297.4720	297.4569	297.4727	297.4665
$T_f / \text{K}$	298.1411	298.1355	298.1042	298.1192	298.1056	298.1017
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.69328	0.62753	0.59711	0.62739	0.59705	0.59905
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	95.62	95.57	95.55	95.57	95.55	95.55
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	94.11	94.11	94.11	94.11	94.04	94.04
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	7.3	-10.4	-0.3	5.7	16.8	-1.9
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	14207.80	12813.79	12217.82	12853.17	12259.34	12253.56
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	58.30	75.19	48.07	52.62	60.25	61.71
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	22.45	22.57	25.91	23.76	18.57	18.57
$\Delta U_{\text{As}_2\text{O}_3} / \text{J}$	328.64	289.59	282.87	294.71	288.33	290.57
$\Delta U_{\text{H}_2\text{PBI}_4} / \text{J}$	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06	0.06
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.12	1.12	1.11	1.12	1.11	1.12
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	27.33	24.73	23.54	24.77	23.70	23.68
$-\Delta_c U^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	19055.75	19061.28	19055.34	19061.77	19057.18	19057.29

**Tabela 3.27.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 3-bromobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$ 

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.63690	0.68590	0.68134	0.82210	0.72621	0.86014
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00205	0.00201	0.00196	0.00232	0.00234	0.00246
$m_{\text{poliéster}} / \text{g}$	0.03369	0.03554	0.03575	0.03153	0.03041	0.03113
$T_i / \text{K}$	297.4413	297.4047	297.4277	297.3151	297.3910	297.3910
$T_f / \text{K}$	298.1246	298.1364	298.1559	298.1723	298.1559	298.1669
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.64914	0.69753	0.69326	0.82425	0.73056	0.86079
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	95.58	95.61	95.61	95.71	95.64	95.73
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	94.10	94.17	94.15	94.24	94.14	94.27
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	-6.0	-1.8	-0.5	-6.0	1.3	-4.4
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	13262.13	14263.11	14179.50	16839.99	14947.97	17592.20
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	33.29	32.64	31.83	37.68	38.00	39.95
$\Delta U_{\text{poliéster}} / \text{J}$	771.50	813.99	818.79	722.15	696.56	713.01
$-\Delta U_{\text{carb}} / \text{J}$	14.85	0.00	2.64	2.64	0.00	0.00
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	20.90	22.45	22.45	28.42	24.06	33.43
$\Delta U_{\text{As}_2\text{O}_3} / \text{J}$	295.68	302.36	304.86	362.08	334.35	387.16
$\Delta U_{\text{H}_2\text{PBI}_{14}} / \text{J}$	0.07	0.15	0.09	0.07	0.07	0.07
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11	1.11
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	25.85	27.81	27.64	32.52	28.99	33.84
$-\Delta_c U^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	19044.89	19046.09	19045.53	19048.42	19038.49	19048.92



**Tabela 3.28.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 4-bromobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.69715	0.85030	0.83927	0.81984	0.88734	0.88160
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00211	0.00250	0.00264	0.00245	0.00255	0.00221
$T_i / \text{K}$	297.3879	297.3505	297.3601	297.3219	297.2632	297.2573
$T_f / \text{K}$	298.1017	298.2053	298.2125	298.1463	298.1521	298.1424
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.66725	0.81462	0.80367	0.78412	0.84996	0.84445
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	95.65	95.76	95.75	95.74	95.78	95.78
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	94.23	94.33	94.29	94.3	94.34	94.35
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0.0	-7.9	-3.9	2.5	-6.8	-7.2
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	13654.05	16642.91	16432.67	16053.99	17368.95	17255.02
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	34.27	40.6	42.87	39.79	41.41	35.89
$-\Delta U_{\text{carb}} / \text{J}$	0.0	6.6	0.0	0.0	0.0	0.0
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	28.66	34.98	29.97	33.19	33.31	35.94
$\Delta U_{\text{As}_2\text{O}_3} / \text{J}$	302.11	367.08	361.64	354.92	379.37	377.44
$\Delta U_{\text{H}_2\text{PBI}_4} / \text{J}$	0.06	0.07	0.07	0.14	0.03	0.09
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.12	1.11	1.12	1.12	1.12	1.11
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	26.29	31.82	31.50	30.75	33.22	32.97
$-\Delta_c u^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	19024.11	19022.65	19024.41	19022.25	19024.96	19025.28

**Tabela 3.29.** Energias e entalpias de combustão, e entalpias molares de formação padrão ( $p^\circ = 0.1$  MPa), no estado condensado, a  $T = 298.15$  K, dos derivados bromados estudados.

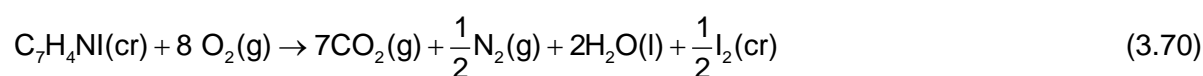
Composto	$-\langle \Delta_c U^\circ \rangle$ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$-\Delta_c U_m^\circ(\text{cr})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H_m^\circ(\text{cr})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2-Bromobenzonitrilo	$19058.1 \pm 1.2$	$3468.9 \pm 1.0$	$3469.5 \pm 1.0$	$165.3 \pm 1.4$
3-Bromobenzonitrilo	$19045.4 \pm 1.5$	$3466.6 \pm 1.0$	$3467.2 \pm 1.0$	$163.0 \pm 1.4$
4-Bromobenzonitrilo	$19023.9 \pm 0.5$	$3462.7 \pm 0.9$	$3463.3 \pm 0.9$	$159.1 \pm 1.3$

### 3.4.1.4. Compostos orgânicos iodados

O sistema calorimétrico de bomba rotativa LUND, apresentado na seção 3.3.2.2., foi utilizado para determinar as energias mássicas de combustão padrão dos compostos iodados do benzonitrilo apresentados neste trabalho. Este sistema calorimétrico foi calibrado de acordo com o procedimento adotado neste laboratório para compostos organoiodados [49,50], tendo sido obtido um equivalente energético,  $\epsilon_{\text{cal}}$ , de  $(25179.1 \pm 1.2) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , para uma massa de água base de 5222.5 g. Detalhes das experiências de calibração encontram-se na tabela 3.30.

As tabelas 3.31 a 3.33 apresentam os resultados detalhados das experiências de combustão para os compostos iodados do benzonitrilo estudados, em que os valores de  $\Delta U_{\text{PBI}}$  foram determinados com base da equação (3.35).

Os valores das energias mássicas de combustão,  $\Delta_c U^\circ$ , dos isómeros iodados do benzonitrilo referem-se à reação de combustão (3.70).



As experiências de combustão dos derivados iodados realizaram-se na presença de um volume de  $10.00 \text{ cm}^3$  de solução de iodeto de potássio ( $\approx 0.9000 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), sob atmosfera de oxigénio, à pressão de 3.04 MPa. Devido à elevada volatilidade deste compostos, as amostras dos três isómeros foram encerradas em sacos feitos de Melinex<sup>®</sup>, de acordo com o procedimento de Skinner e Snelson [59], cuja energia mássica de combustão padrão utilizada neste trabalho foi de  $\Delta_c U^\circ = -(22902 \pm 5) \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ .

Para cada composto foi considerado  $\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_T = -0.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ , a  $T = 298.15 \text{ K}$ , um valor típico para a maioria dos compostos orgânicos [58].

As médias dos valores da energia mássica de combustão,  $\langle \Delta_c u^0 \rangle$ , as energias internas molares de combustão padrão,  $\Delta_c U_m^0$ , as entalpias molares de combustão padrão,  $\Delta_c H_m^0$ , e as entalpias molares de formação padrão, a  $T = 298.15$  K, no estado condensado,  $\Delta_f H_m^0(\text{cr,l})$ , dos compostos estudados, encontram-se compilados na tabela 3.34.

**Tabela 3.30.** Equivalente energético do sistema calorimétrico de bomba rotativa LUND para compostos iodados.

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{AB} / \text{g}$	0.66970	0.63394	0.69075	0.64622	0.99963	0.96014
$m_{12} / \text{g}$	1.08811	0.96679	1.08536	1.09628	1.13339	1.08423
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00418	0.00289	0.00280	0.00317	0.00308	0.00350
$m_{\text{poliéster}} / \text{g}$	0.04148	0.03857	0.04241	0.04010	0.04259	0.04219
$T_i / \text{K}$	297.3971	297.4354	297.3543	297.4457	297.0654	297.0945
$T_f / \text{K}$	298.1544	298.1520	298.1340	298.1757	298.1698	298.1573
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.74246	0.70134	0.76361	0.71562	1.08891	1.04673
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	51.71	51.50	51.59	51.54	51.97	51.91
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	61.20	60.46	61.10	61.03	62.09	61.78
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	-3.2	0.1	3.9	-0.1	-2.4	0.7
$\Delta U_{AB} / \text{J}$	17689.26	16744.52	18245.17	17069.12	26403.71	25360.63
$\Delta U_{12} / \text{J}$	15.86	14.09	15.82	15.98	16.52	15.81
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	67.88	46.93	45.47	51.48	50.02	56.84
$\Delta U_{\text{poliéster}} / \text{J}$	949.92	883.44	971.17	918.39	975.51	966.14
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	18724.02	17691.69	19279.86	18054.91	27462.96	26416.18
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	2.27	2.27	2.45	2.42	5.31	5.31
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.31	1.31	1.31	1.30	1.29	1.29
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	29.24	27.32	30.13	28.17	43.64	41.77
$\varepsilon_{\text{cal}} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	25180.71	25173.80	25180.80	25178.47	25178.63	25182.10

**Tabela 3.31.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 2-iodobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$ 

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.89465	1.02321	1.12638	1.06383	1.09545	1.08289
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00377	0.00413	0.00352	0.00398	0.00368	0.00371
$m_{\text{poliéster}} / \text{g}$	0.04938	0.04765	0.04234	0.04360	0.04450	0.04237
$T_i / \text{K}$	297.5552	297.4872	297.4130	297.4454	297.4262	297.4271
$T_f / \text{K}$	298.1692	298.1781	298.1638	298.1582	298.1596	298.1507
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.59906	0.67653	0.73537	0.69772	0.71848	0.70862
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	51.06	51.13	51.19	51.15	51.17	51.16
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	58.27	58.68	58.99	58.8	58.9	58.85
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0.4	2.9	0.0	2.2	0.6	1.1
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	15114.14	17076.01	18552.29	17608.72	18127.90	17880.52
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	61.22	67.07	57.16	64.64	59.76	60.25
$\Delta U_{\text{poliéster}} / \text{J}$	1130.86	1091.33	969.57	998.58	1019.14	970.25
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	26.87	29.25	33.43	30.75	35.52	34.15
$\Delta U_{\text{I}_2} / \text{J}$	7.23	8.27	9.10	8.59	8.85	8.75
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.29	1.29	1.29	1.29	1.30	1.30
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	20.09	22.90	24.98	23.64	24.34	23.98
$-\Delta_c U^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	15517.04	15513.66	15515.35	15512.60	15516.88	15514.69

**Tabela 3.32.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 3-iodobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.99086	1.07076	0.97932	0.99107	0.93088	0.96055
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00370	0.00340	0.00354	0.00303	0.00346	0.00340
$m_{\text{poliéster}} / \text{g}$	0.04817	0.05209	0.04973	0.05006	0.04907	0.04491
$T_i / \text{K}$	297.4775	297.4437	297.5102	297.4932	297.5319	297.5173
$T_f / \text{K}$	298.1498	298.1675	298.1768	298.1671	298.1674	298.1677
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.65746	0.70943	0.65205	0.65847	0.62083	0.63507
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	51.12	51.17	51.11	51.12	51.08	51.10
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	58.57	58.85	58.54	58.58	58.39	58.48
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	3.2	3.6	0.4	2.0	2.8	3.9
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	16595.3	17908.6	16451.3	16617.6	15669.7	16032.0
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	60.09	55.22	57.49	49.21	56.19	55.22
$\Delta U_{\text{poliéster}} / \text{J}$	1103.21	1193.00	1138.85	1146.39	1123.77	1028.51
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	31.52	18.21	32.12	25.19	26.27	22.87
$\Delta U_{\text{I}_2} / \text{J}$	8.00	8.65	7.91	8.01	7.52	7.76
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29	1.29
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	22.17	24.27	21.96	22.29	20.90	21.44
$-\Delta_c U^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	15528.27	15527.80	15529.88	15521.18	15522.93	15524.26

**Tabela 3.33.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 4-iodobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$ 

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	1.05813	1.10275	1.09049	1.12305	0.96344	0.86743
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00352	0.00414	0.00331	0.00405	0.00345	0.00324
$m_{\text{poliéster}} / \text{g}$	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.05227	0.05982
$T_i / \text{K}$	297.5006	297.4696	297.4756	297.4462	297.5096	297.5611
$T_f / \text{K}$	298.1683	298.1661	298.1632	298.1558	298.1673	298.1664
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.65401	0.68262	0.67363	0.69639	0.64301	0.59038
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	51.16	51.18	51.17	51.19	51.11	51.06
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	58.2	58.34	58.3	58.38	58.49	58.21
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	1.8	0.5	1.8	0.2	1.6	3.5
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	16504.47	17222.84	16999.61	17569.32	16226.30	14902.71
$\Delta U_{\text{alгодão}} / \text{J}$	57.16	67.23	53.75	65.77	56.03	52.62
$\Delta U_{\text{poliéster}} / \text{J}$	0.00	0.00	0.00	0.00	1197.11	1370.05
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	35.58	37.61	31.52	71.64	31.64	24.78
$\Delta U_{\text{I}_2} / \text{J}$	8.55	8.91	8.81	9.07	7.78	7.01
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31	1.31
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	21.66	22.66	22.42	22.76	21.70	19.91
$-\Delta_c U^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	15497.74	15510.56	15498.24	15509.79	15494.07	15496.77

**Tabela 3.34.** Energias e entalpias de combustão, e entalpias molares de formação padrão ( $p^\circ = 0.1$  MPa), no estado condensado, a  $T = 298.15$  K, dos derivados iodados estudados.

Composto	$-\langle \Delta_c U^\circ \rangle$ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$-\Delta_c U_m^\circ(\text{cr})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H_m^\circ(\text{cr})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2-Iodobenzonitrilo	$15515.0 \pm 0.7$	$3553.2 \pm 0.9$	$3554.4 \pm 0.9$	$228.2 \pm 1.3$
3-Iodobenzonitrilo	$15525.7 \pm 1.4$	$3555.7 \pm 1.1$	$3556.9 \pm 1.1$	$230.7 \pm 1.4$
4-Iodobenzonitrilo	$15501.2 \pm 2.9$	$3550.1 \pm 1.6$	$3551.3 \pm 1.6$	$225.1 \pm 1.8$

### 3.4.2. Compostos não-halogenados

Neste trabalho, a combustão de todos os compostos não-halogenados foi realizada no sistema calorimétrico de bomba estática, representado na seção 3.3.2.1.. O equivalente energético,  $\epsilon_{\text{cal}}$ , deste sistema calorimétrico, com o valor de  $(15995.3 \pm 2.0) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ , foi determinado por outros investigadores, para uma massa base de água de 3119.6 g. A tabela 3.35 apresenta os valores obtidos nas experiências de confirmação do equivalente energético, realizadas regularmente ao longo do tempo em que foi utilizado o calorímetro.

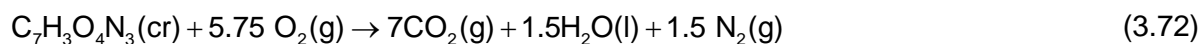
**Tabela 3.35.** Experiências de confirmação do equivalente energético do sistema calorimétrico de bomba estática

Experiência	1	2	3	4
$m_{\text{AB}} / \text{g}$	0.79417	0.94249	1.05666	0.70354
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00246	0.00315	0.003	0.00304
$T_i / \text{K}$	298.1522	298.1511	298.1513	298.1513
$T_f / \text{K}$	299.5686	299.8055	299.9861	299.4248
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	1.31279	1.55874	1.74744	1.1644
$\epsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	15.43	15.61	15.75	15.32
$\epsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	16.29	16.63	16.89	16.08
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0.3	-0.5	0.3	0.3
$\Delta_c U_{\text{AB}} / \text{J}$	20992.47	24913.34	27931.87	18596.63
$\Delta_c U_{\text{alg.}} / \text{J}$	39.95	51.16	48.72	49.37
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	3.24	3.53	0.93	0.60
$\Delta U_{\text{carb}} / \text{J}$	16.50	0.00	0.00	0.00
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	0.89	0.64	1.20	0.93
$\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	21020.05	24968.67	27982.72	18647.53
$\epsilon_{\text{cal}} / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	15996.71	15999.77	15997.92	15999.89

### 3.4.2.1. Isómeros do dinitrobenzonitrilo

As tabelas 3.37 a 3.39 apresentam os resultados detalhados das experiências de combustão para os isómeros do dinitrobenzonitrilo estudados neste trabalho, em que os valores de  $\Delta U_{\text{PBI}}$  foram determinados com base da equação (3.34), e o equivalente energético,  $\epsilon_{\text{cal}}$ , é corrigido para a variação de massa de água utilizada relativamente à massa base de 3119.6 g. O termo  $m_{\text{CO}_2, \text{ total}}$  representa a massa de dióxido de carbono formado na reação de combustão, recolhida em quatro das seis experiências combustão.

Os valores das energias mássicas de combustão,  $\Delta_c u^\circ$ , dos isómeros dinitrados referem-se à reação de combustão representada pela equação química (3.72).



As experiências de combustão dos respetivos derivados de benzonitrilo realizaram-se na presença de um volume de 1.00 cm<sup>3</sup> de água desionizada, sob atmosfera de oxigénio à pressão de 3.04 MPa. As amostras do isómero 3,5-dinitrobenzonitrilo foram queimadas encerradas em sacos de Melinex®, de acordo com o procedimento e energia mássica anteriormente referida. Devido ao carácter explosivo do isómero 2,6-dinitrobenzonitrilo, vários procedimentos de combustão foram aplicados, embora sem sucesso. Por este motivo, não foi possível determinar a energia mássica de combustão padrão deste isómero.

Para cada composto foi considerado  $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -0.2 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{MPa}^{-1}$ , a  $T = 298.15 \text{ K}$ , um valor típico para a maioria dos compostos orgânicos [58].

As médias dos valores da energia mássica de combustão,  $\langle \Delta_c u^\circ \rangle$ , as energias internas molares de combustão padrão,  $\Delta_c U_m^\circ$ , as entalpias molares de combustão padrão,  $\Delta_c H_m^\circ$ , e as entalpias molares de formação padrão, a  $T = 298.15 \text{ K}$ , no estado condensado,  $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}, \text{l})$ , dos composto dinitrados estudados, encontram-se compilados na tabela 3.36.

**Tabela 3.36.** Energias e entalpias de combustão, e entalpias molares de formação padrão ( $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ ), no estado condensado, a  $T = 298.15 \text{ K}$ , dos isómeros do dinitrobenzonitrilo.

Composto	$-\langle \Delta_c u^\circ \rangle$ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$-\Delta_c U_m^\circ(\text{cr})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H_m^\circ(\text{cr})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2,4-Dinitrobenzonitrilo	$17128.0 \pm 1.8$	$3307.7 \pm 1.2$	$3300.9 \pm 1.2$	$117.6 \pm 1.5$
3,4-Dinitrobenzonitrilo	$17238.4 \pm 4.9$	$3329.0 \pm 2.1$	$3322.2 \pm 2.1$	$138.9 \pm 2.3$
3,5-Dinitrobenzonitrilo	$17050.3 \pm 2.0$	$3292.7 \pm 1.2$	$3285.9 \pm 1.2$	$102.6 \pm 1.5$



**Tabela 3.37.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 2,4-dinitrobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{CO}_2, \text{ total}} / \text{g}$	---	1.06843	1.10869	1.11483	1.11606	---
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.46692	0.66718	0.69266	0.6964	0.69693	0.69192
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00232	0.00254	0.0023	0.00241	0.00265	0.00284
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.50555	0.72088	0.74711	0.75171	0.75229	0.74735
$\varepsilon_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	14.46	14.62	14.72	14.93	14.94	14.93
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	-0.9	0.6	0.0	0.0	0.8	0.6
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	8090.92	11542.13	11960.34	12034.09	12045.90	11966.34
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	37.68	41.25	37.35	39.14	43.04	46.12
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	45.09	57.11	50.20	53.14	52.36	52.06
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	0.91	0.91	0.91	0.96	0.96	0.78
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	9.51	13.74	14.41	14.45	14.48	14.37
$-\Delta_c u^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	17130.64	17131.85	17120.06	17127.17	17126.57	17131.73

**Tabela 3.38.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 3,4-dinitrobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$ 

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{CO}_2, \text{ total}} / \text{g}$	0.84009	1.16388	---	1.02951	1.15729	---
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.52398	0.72700	0.66600	0.64248	0.72298	0.65274
$m_{\text{algodão}} / \text{g}$	0.00260	0.00256	0.00254	0.00284	0.00245	0.00260
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.56997	0.78929	0.72404	0.69801	0.78477	0.70994
$\varepsilon / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	14.56	14.72	14.92	14.63	14.95	14.86
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	1.6	0.5	1.3	1.9	0.6	2.4
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	9128.06	12637.23	11595.09	11179.75	12565.32	11372.37
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	42.22	41.57	41.25	46.12	39.79	42.22
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	42.56	54.77	49.96	52.18	54.23	54.23
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	0.89	0.89	0.89	0.89	1.01	1.01
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	10.78	15.10	13.82	13.25	15.02	13.47
$-\Delta_c U^\circ / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	17238.25	17229.42	17252.34	17227.31	17229.08	17254.11

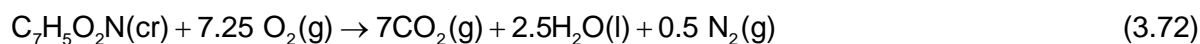
**Tabela 3.39.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 3,5-dinitrobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{CO}_2, \text{ total}} / \text{g}$	1.47436	1.27035	1.18327	1.09099	---	---
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.81062	0.73480	0.68049	0.61918	0.73380	0.67617
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00290	0.00322	0.00330	0.00259	0.00313	0.00336
$m_{\text{poliéster}} / \text{g}$	0.07708	0.04059	0.04034	0.04325	0.04250	0.04289
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.98174	0.84831	0.79028	0.72761	0.84983	0.78903
$q_f / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	15.07	15.02	14.98	14.95	15.05	14.78
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0.1	1.2	-0.6	0.6	0.8	-0.2
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	15717.31	13584.88	12649.58	11650.00	13607.88	12630.73
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	47.10	52.29	53.59	42.06	50.83	54.57
$\Delta U_{\text{poliéster}} / \text{J}$	1765.28	929.59	923.88	990.59	973.22	982.36
$-\Delta U_{\text{carb}} / \text{J}$	---	---	---	---	3.96	3.30
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	70.93	58.13	53.88	48.59	55.12	51.60
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	1.12	1.09	1.04	1.04	1.04	1.04
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	18.35	16.09	14.93	13.66	16.16	14.92
$-\Delta_c u^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	17043.31	17050.60	17051.39	17046.90	17057.11	17052.78

### 3.4.2.2. Isómeros do diidroxibenzonitrilo

As tabelas 3.41 e 3.42 apresentam os resultados detalhados das experiências de combustão para os dois isómeros do diidroxibenzonitrilo estudados neste trabalho. Os valores de  $\Delta U_{\text{PBI}}$  foram determinados com base da equação (3.34). O equivalente energético,  $\epsilon_{\text{cal}}$ , é corrigido para a variação de massa de água utilizada relativamente à massa base de 3119.6 g e  $m_{\text{CO}_2, \text{ total}}$  representa a massa de dióxido de carbono formado na reação de combustão, recolhida em quatro experiências.

Os valores das energias mássicas de combustão,  $\Delta_c u^\circ$ , dos isómeros dinitrados apresentados referem-se à reação de combustão (3.72).



As experiências de combustão dos respetivos derivados de benzonitrilo realizaram-se na presença de 1.00 cm<sup>3</sup> de água desionizada, sob atmosfera de oxigénio à pressão de 3.04 MPa. As amostras do isómero 3,5-diidroxibenzonitrilo foram queimadas inicialmente em Melinex<sup>®</sup> e, posteriormente, em polietileno.

Para cada composto foi considerado  $\left(\frac{\partial u}{\partial p}\right)_T = -0.2 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{MPa}^{-1}$ , a  $T = 298.15 \text{ K}$ , um valor típico para a maioria dos compostos orgânicos [58].

As médias dos valores da energia mássica de combustão,  $\langle \Delta_c u^\circ \rangle$ , as energias internas molares de combustão padrão,  $\Delta_c U_m^\circ$ , as entalpias molares de combustão padrão,  $\Delta_c H_m^\circ$ , e as entalpias molares de formação padrão, a  $T = 298.15 \text{ K}$ , no estado condensado,  $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr}, \text{l})$ , dos diidroxibenzonitrilos estudados, encontram-se compilados na tabela 3.40.

**Tabela 3.40.** Energias e entalpias de combustão, e entalpias molares de formação padrão ( $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ ), no estado condensado, a  $T = 298.15 \text{ K}$ , dos isómeros do diidroxibenzonitrilo.

Composto	$-\langle \Delta_c u^\circ \rangle$ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$-\Delta_c U_m^\circ(\text{cr})$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_c H_m^\circ(\text{cr})$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$-\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
3,4-Diidroxibenzonitrilo	$23813.7 \pm 3.8$	$3217.7 \pm 1.5$	$3217.1 \pm 1.5$	$252.0 \pm 1.8$
3,5-Diidroxibenzonitrilo	$23740.3 \pm 3.1$	$3207.8 \pm 1.4$	$3207.2 \pm 1.4$	$261.9 \pm 1.7$

**Tabela 3.41.** Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ) do 3,4-didroxibenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{CO}_2, \text{ total}} / \text{g}$	---	---	1.43484	1.77708	1.7425	1.91305
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.51874	0.60851	0.54185	0.69372	0.67891	0.75331
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00302	0.00318	0.00287	0.00248	0.00297	0.00305
$m_{\text{poliéster}} / \text{g}$	0.08563	0.082087	0.08506	0.08358	0.08288	0.08322
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.9001	1.02883	0.93312	1.15706	1.134	1.2459
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	15.42	15.28	15.47	15.68	15.65	15.77
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	-0.5	0.2	0	1.8	0.4	-0.8
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	14408.59	16471.91	14939.07	18533.63	18157.45	19943.08
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	49.04	51.64	46.61	40.28	48.23	49.53
$\Delta U_{\text{poliéster}} / \text{J}$	1961.07	1879.96	1948.04	1914.23	1898.01	1906.01
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	28.1	35.92	27.45	35.53	35.53	38.6
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	0.78	1.12	0.9	0.75	0.86	0.94
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	12.23	14.11	12.73	16.07	15.71	17.42
$-\Delta_c u^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	23823.4	23812.72	23815.15	23824.48	23802.82	23803.64

Tabela 3.42. Energia mássica de combustão padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa) do 3,5-dihidroxibenzonitrilo a  $T = 298.15$  K

Experiência	1	2	3	4	5	6
$m_{\text{CO}_2, \text{ total}} / \text{g}$	---	---	1.90619	1.97904	1.96741	2.07453
$m_{\text{comp.}} / \text{g}$	0.5842	0.54795	0.50346	0.53535	0.51146	0.57035
$m_{\text{alg.}} / \text{g}$	0.00288	0.00242	0.00266	0.00237	0.00277	0.00253
$m_{\text{poliéster}} / \text{g}$	0.038675	---	---	---	---	---
$m_{\text{polietileno}} / \text{g}$	---	0.25313	0.24004	0.24077	0.25367	0.24515
$\Delta T_{\text{ad}} / \text{K}$	0.92761	1.55073	1.44442	1.49445	1.49798	1.56065
$\varepsilon_i / \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$	15.41	16.58	16.49	16.48	16.54	16.36
$\Delta m(\text{H}_2\text{O}) / \text{g}$	0.5	-0.5	7.4	3.9	1.3	0.8
$-\Delta U_{\text{PBI}} / \text{J}$	14852.74	24825.81	23171.42	23952.15	23992.52	24992.79
$\Delta U_{\text{alg.}} / \text{J}$	46.77	39.30	43.20	38.49	44.98	41.09
$\Delta U_{\text{poliéster}} / \text{J}$	885.72	---	---	---	---	---
$\Delta U_{\text{polietileno}} / \text{J}$	---	11737.52	11130.54	11164.39	11762.56	11367.49
$-\Delta U_{\text{carb}} / \text{J}$	---	---	---	15.18	---	---
$\Delta U_{\text{HNO}_3} / \text{J}$	31.62	32.58	30.66	38.42	33.49	32.04
$\Delta U_{\text{ign}} / \text{J}$	0.89	1.05	1.05	1.05	1.05	1.05
$\Delta U_{\Sigma} / \text{J}$	12.69	14.92	13.68	14.38	14.07	15.33
$-\Delta_c u^0 / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	23752.04	23737.75	23742.38	23744.56	23730.93	23734.27

## Referências

- [1] S. Sunner, *Experimental Chemical Thermodynamics*, editores: S. Sunner e M. Månsson, vol.1, Pergamon Press, Oxford, **1979** (Capítulo 2).
- [2] *Dictionary of Science*, editores: A. Isaacs, J. Daintith e E. Martin, Grange Books, Londres, **2003**.
- [3] L.M.N.B.F. Santos, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, **1995**.
- [4] J. Coops, R.S. Jessup, K. Van Nes, *Experimental Thermochemistry*, editores: F. D. Rossini, vol. 1, Interscience, New York, **1956** (Capítulo 3).
- [5] C. Mossealman, K.L. Churney *Experimental Chemical Thermodynamics*, editores: S. Sunner e M. Mansson, vol. 1, Pergamon Press, Oxford, **1979** (Capítulo 3).
- [6] I. Wadso, LKB Inst. J. **1966**, 13, 33-39.
- [7] W. D. Good , D.W. Scott, G. Waddington, *J. Phys. Chem.* **1956**, 60, 1080-1089.
- [8] Certificate of Analysis, Standard Reference Material 39j, Benzoic Acid Calorimetric Standard, NBS, Washington, DC, **1995**.
- [9] R.S. Jessup, *J. Res.Nat. Bur. Stand.* **1942**, 29, 247-270.
- [10] J.D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, Londres, **1970** (Capítulo 3).
- [11] The NBS Tables of Chemical Thermodynamics Properties, *J. Phys. Ref. Data* **1982**, 11, Supplement nº 2.
- [12] J. D. Cox, *Experimental Chemical Thermodynamics*, editores: S. Sunner, M. Månson, vol. 1, Pergamon press, Oxford, **1979** (Capítulo 4).
- [13] E.W. Washburn, *J. Res. Nat. Bur. Standards* **1933**, 10, 525-558.
- [14] N.K. Smith, D.W. Scoot, J.P. McCullough, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 934-939.
- [15] A.T. Hu; G.C. Sinke, M. Månsson, B. Ringnér, *J. Chem. Thermodyn.*, **1972**, 4, 283-299.
- [16] J.D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, Londres, **1970** (Capítulo 2).
- [17] J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev, *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere, New York, **1989**.
- [18] G.K. Johnson, P.N. Smith, W.N. Hubbard, *J. Chem. Thermodynam.* **1973**, 5, 793-809.
- [19] F.D. Rossini, *Experimental Thermochemistry*, editor: F.D.Rossini, vol. 1, Interscience, New York, **1956** (Capítulo 14).
- [20] G. Olofsson, *Experimental Chemical Thermodynamics*, editores: S. Sunner; M. Månson, vol. 1, Pergamon Press, Oxford, **1979** (Capítulo 6).
- [21] E.S. Domalsky, *Experimental Chemical Thermodynamics*, editores: S. Sunner; M. Månson, vol. 1, Pergamon Press, Oxford, **1979** (Capítulo 18).
- [22] J.D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, Londres, **1970** (Capítulo 3).

- [23] E.J. Prosen “*Experimental Thermochemistry*, editores: F.D. Rossini, vol.1, Interscience, New York , **1956** (Capítulo 6).
- [24] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, *Rev. Port. Quim.* **1984**, 26, 163 - 172.
- [25] M.A.V. Ribeiro da Silva; M.J.S. Monte; M.A.R. Matos, *J. Chem. Thermodyn.* **1989**, 21, 159-166.
- [26] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodyn.* **1984**, 16, 1149-1155.
- [27] L. Smith, W.N. Hubbard, “*Experimental Thermochemistry*, editores: F.D. Rossini, vol.1, Interscience, New York , **1956** (Capítulo 8).
- [28] F. Swarts, *J. Chim. Phys.* **1919**, 17, 3, citado na referência [29].
- [29] L. Smith, E. Schjanberg, *Svensk kem. Tidskr.* **1931**, 43, 213, citado na referência [29].
- [30] L. Smith , S. Sunner, *The Svensj Mem. Vol.*, Almqvist and Wiksells Boktryckeri, Uppsala, Suécia, **1941**, citado na referência [29].
- [31] K. J. Karlsson, Thesis, University of Lund, **1934**, citado em [23]
- [32] M. M. Popoff and P. K. Schirokich, *Z. physik. Chem.*, **1933**, A167, 183 , citado em [23].
- [33] W.D. Good, D.W. Scott, *Experimental Thermochemistry* , editores H. A. Skinner, vol. 2, Interscience, New York, **1962**, (Capítulo 2).
- [34] W.N. Hubbard, D.W. Scott, G. Waddington, *Experimental Thermochemistry*, editor: F. Rossini, vol.1, Interscience, New York, **1956** (Capítulo 5).
- [35] J.D. Cox, H.A. Gundry, A.J. Head, *Trans. Faraday Soc.* **1964**, 60, 653-665.
- [36] A. I. Vogel, *A Textbook of Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary*, Longmans, London, **1961**.
- [37] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C.L. Ferreira, J.R.B. Gomes, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 2052-2061
- [38] R. Sabbah, A. Xu-wu, J.S. Chickos, M.L. Planas Leitão, M.V., Roux, L.A. Torres, *Thermochim. Acta* **1999**, 331, 93-204.
- [39] L. Bjellerup, *Acta Chem. Scand.* **1957**, 11, 1761-1765.
- [40] P. Sellers, S. Sunner, *Acta Chem. Scand.* **1964**, 18, 202-206.
- [41] M.A.V. Ribeiro da Silva, L.M. Spencer, S. Lima, L.M.P.F. Amaral, A.I.M.C.L.Ferreira, J.R.B. Gomes, *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, 35, 1343-1359.
- [42] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C.L. Ferreira, *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, 40, 362–368.
- [43] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.L.C.C.H. Ferrão, F. Jiye, *J. Chem. Thermodyn.* **1994**, 26, 839–846.
- [44] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C. Lobo Ferreira, *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, 42, 499–505.
- [45] L. Smith, *Experimental Thermochemistry*, editor: F. D. Rossini, vol. 1, Interscience, New York, **1956** (Capítulo 10).
- [46] M. P. E. Berthelot, *Ann. Chim. Phys.*, **1900**, 21, 296 (citado na referência [43]).



- [47] W. A. Roth, G. Macheleidt, *Dissertation*, Braunschweig **1921** (citado nas referências [43]).
- [48] K. J. Karlsson, *Thesis*, University of Lund, Sweden, **1941** (citado nas referências 43).
- [49] A. S. Carson, P. G. Laye, J. B. Pedley, A. M. Welsby, *J. Chem. Thermodyn.* **1993**, *25*, 261-269.
- [50] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. L. C. C. H. Ferrão, A. M. R. O. Alves da Silva, *J. Chem. Thermodyn.* **1995**, *27*, 633-641.
- [51] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C.L. Ferreira, J.R.B. Gomes, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *422*, 565-570.
- [52] J. M. Gonçalves, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, **1996**.
- [53] H.A. Gundry, A. Head, *J. Chem. Thermodyn.* **1978**, *10*, 195–200.
- [54] M.A.V. Ribeiro da Silva, J.M. Gonçalves, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodyn.* **1997**, *29*, 253–260.
- [55] J.A.S.A Oliveira, *Dissertação de Mestrado*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, **2009**.
- [56] A.I.M.C.L. Ferreira, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, **2005**.
- [57] J.F.R.C. Oliveira, *Seminário em Termoquímica*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, **2008**.
- [58] E.W. Washburn, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (US)* **1933**, *10*, 525-558.
- [59] H.A. Skinner, A. Snelson, *Trans. Faraday Soc.* **1960**, *56*, 1776-1783.



# **MÉTODO DE EFUSÃO DE KNUDSEN**



## **CAPÍTULO 4**



## 4. Método de efusão de Knudsen

Neste capítulo é descrito o método de efusão de Knudsen usado na determinação experimental de entalpias molares de sublimação padrão. Após uma abordagem para contextualização deste método, é feita uma breve descrição dos equipamentos utilizados, e apresentam-se os resultados experimentais obtidos.

### 4.1. Métodos indiretos de determinação da entalpia de sublimação

O constante aparecimento de novos compostos e a sua aplicação industrial justificam o aumento de estudos que avaliam a volatilidade, através da determinação das respetivas pressões de vapor. Os métodos indiretos determinam indiretamente a entalpia de transição de fase através da medição de pressões de vapor, permitindo, consequentemente, um maior conhecimento de parâmetros termodinâmicos: além da determinação da entalpia de transição de fase e da temperatura dessa transição a uma dada pressão, a análise dos resultados obtidos por este grupo de métodos também permite o cálculo da respetiva entropia e, consequentemente, a energia de Gibbs de transição de fase.

Os métodos indiretos incluem um vasto conjunto de técnicas experimentais que requerem medições cuidadosas, dado que os erros experimentais podem ser ampliados nos processos de cálculo. A tabela 4.1 apresenta os três principais grupos dos métodos indiretos, usados na determinação de pressões de vapor: métodos estáticos, métodos ebulliométricos e métodos de efusão.

**Tabela 4.1.** Métodos experimentais indiretos para a determinação de pressões de vapor

Métodos estáticos	Métodos ebulliométricos		Métodos de efusão	
Métodos Manométricos	Ebuliómetro de Ramsay-Young	Outros	Knudsen	Outros

Nos métodos manométricos, as pressões de vapor a uma temperatura constante são determinadas após o estabelecimento do equilíbrio entre a fase condensada e a fase gasosa. Estas medições exigem um processo rigoroso de desgaseificação da amostra, antes do estudo ser iniciado, dado que a presença de qualquer gás existente no sistema vai mascarar o valor da pressão de vapor do composto em estudo.

Os métodos ebulliométricos são apenas aplicáveis a líquidos e baseiam-se na medição da temperatura a que o composto em estudo entra em ebulição, a uma pressão bem definida. Os diferentes equipamentos destinados à aplicação destes métodos

designam-se de ebuliômetros, sendo de destacar pela sua importância o ebuliômetro de Ramsay-Young.

O princípio dos métodos de efusão consiste na saída de moléculas contidas no interior de um recipiente a uma temperatura constante, através de um pequeno orifício, de área rigorosamente conhecida, de forma a que exista um equilíbrio entre a fase condensada e a fase gasosa do composto a estudar no interior do mesmo. O método de torção-efusão e o método de efusão de Knudsen são dois exemplos de métodos indiretos de efusão. No método de torção-efusão baseia-se numa célula de efusão com dois orifícios, diametralmente opostos, inserida no interior de uma câmara de vácuo. A câmara encontra-se suspensa por um longo e fino fio de sílica ou metálico, que torce à medida que a amostra contida no interior da célula efunde. O ângulo de torção depende da diferença de pressão entre o interior da célula de efusão e o meio envolvente <sup>[1,2]</sup>. No método de efusão de Knudsen <sup>[3,4]</sup>, o composto em estudo está contido numa célula com um orifício na respetiva tampa, permitindo a medição de baixas pressões de vapor através da perda de massa do composto durante um determinado período de tempo.

Características como o estado físico e a volatilidade do composto a estudar, a gama de temperaturas necessárias à medição das pressões de vapor e um bom balanço entre os custos da instrumentação associada ao método e a rapidez de execução técnica <sup>[5]</sup> devem ser tidas em consideração na escolha do método experimental.

## 4.2. Determinação das propriedades termodinâmicas

As equações de Antoine, Rankine-Kirchhoff, Clarke-Glew, Cox, Clapeyron e Clausius-Clapeyron permitem calcular pressões de vapor, sendo a sua aplicação dependente da ordem de grandeza das pressões, bem como da amplitude do intervalo de pressões a estudar. Neste trabalho, é utilizada a forma integrada da equação de Clausius-Clapeyron.

### 4.2.1. Equação de Clausius-Clapeyron

Num diagrama de fase sólido-líquido-gás de uma substância pura, as curvas de sublimação e de vaporização estabelecem as condições de pressão e temperatura para as quais as fases cristalinas e líquidas estão em equilíbrio com o seu vapor. Essa condição implica que o potencial químico,  $\mu$ , tenha o mesmo valor nas duas fases:

$$\mu(\text{cr/l}, p, T) = \mu(\text{g}, p, T) \quad (4.1)$$

Para uma mole de substância pura, o potencial químico corresponde à energia de Gibbs molar,  $G_m$ , pelo que a expressão (4.1) é equivalente à (4.2).

$$G_m(\text{cr/l}, p, T) = G_m(\text{g}, p, T) \quad (4.2)$$

A variação infinitesimalmente da pressão,  $dp$ , e da temperatura,  $dT$ , submete o sistema a um novo estado de equilíbrio entre as duas fases:

$$\begin{aligned} G_m(\text{cr/l}, p + dp, T + dT) &= G_m(\text{g}, p + dp, T + dT) \\ \Leftrightarrow dG_m(\text{cr/l}) &= dG_m(\text{g}) \end{aligned} \quad (4.3)$$

A equação de Gibbs-Duhem, apresentada na expressão (4.4), relaciona a variação do potencial químico com a variação da pressão e da temperatura do sistema químico.

$$d\mu = -S_m dT + V_m dp \quad (4.4)$$

A expressão (4.5) resulta da combinação da equação de Gibbs-Duhem, (4.4), com a expressão (4.3), em que  $V_m$  representa o volume molar da substância e  $S_m$  representa a entropia molar, na respetiva fase.

$$-S_m(\text{cr/l})dT + V_m(\text{cr/l})dp = -S_m(\text{g})dT + V_m(\text{g})dp \quad (4.5)$$

Rearranjando a expressão (4.5) obtém-se a expressão (4.6), conhecida por equação de Clapeyron, onde  $\Delta_{\text{cr/l}}^g S_m$  representa a entropia molar de sublimação/vaporização e  $\Delta_{\text{cr/l}}^g V_m$  representa a variação do volume molar entre a fase condensada e a fase gasosa.

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{cr/l}}^g S_m}{\Delta_{\text{cr/l}}^g V_m} \quad (4.6)$$

Nas condições de equilíbrio,  $\Delta_{\text{cr/l}}^g S_m$  relaciona-se com a entalpia molar de sublimação/vaporização,  $\Delta_{\text{cr/l}}^g H_m$ , de acordo com a expressão (4.7), transformando a equação de Clapeyron, anteriormente apresentada, na equação (4.8).

$$\Delta_{\text{cr/l}}^g S_m = \frac{\Delta_{\text{cr/l}}^g H_m}{T} \quad (4.7)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{cr/l}^g H_m}{T \cdot \Delta_{cr/l}^g V_m} \quad (4.8)$$

Considerando o comportamento do gás próximo da idealidade para pressões de vapor inferiores a 0.10 MPa e desprezando o volume molar das fases condensadas relativamente ao volume molar da fase gasosa, (4.9), para essas pressões, a equação de Clapeyron dá lugar à equação de Clausius-Clapeyron, representada por (4.10).

$$V_m(g) \gg V_m(cr/l) \quad \therefore \quad \Delta_{cr/l}^g V_m \cong V_m(g) = \frac{RT}{p} \quad (4.9)$$

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{cr/l}^g H_m}{RT^2} \cdot p \quad (4.10)$$

Para medições de pressão de vapor realizadas em intervalos de temperatura inferiores a 20K, considera-se a entalpia de sublimação/vaporização constante. Desta forma, a equação (4.10) pode ser integrada, resultando a expressão (4.11), onde  $a$  e  $b$  são constantes à pressão de referência,  $p^*$ , de  $10^5$  Pa e à temperatura de equilíbrio entre as fases condensada e gasosa.

$$\ln\left(\frac{p}{p^*}\right) = a - \left(\frac{b}{T}\right) \quad (4.11)$$

$$a = \frac{\Delta_{cr/l}^g S_m^0}{R} \quad (4.12)$$

$$b = \frac{\Delta_{cr/l}^g H_m^0}{R} \quad (4.13)$$

Aplicando uma regressão linear ao logaritmo neperiano da pressão de vapor, em função do inverso da temperatura absoluta,  $\ln(p/\text{Pa}) = f(K/T)$ , é possível calcular os parâmetros a partir de  $a$  e  $b$ , à pressão de referência.



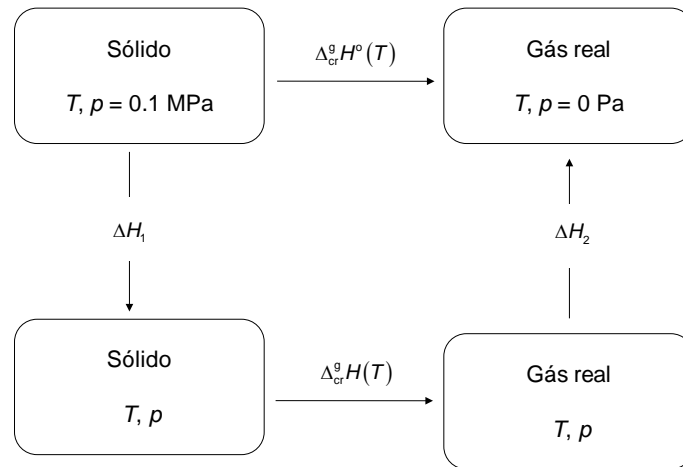
### 4.3. Parâmetros termodinâmicos de sublimação padrão

#### 4.3.1. Entalpia molar de sublimação padrão

A entalpia de sublimação padrão de um composto, à temperatura  $T$ , corresponde à variação entálpica do processo isotérmico correspondente à transformação traduzida por (4.14), onde se considera que o cristal apresenta apenas uma forma cristalina, estável à temperatura  $T$  e à pressão de 0.1MPa. Para o gás, no estado padrão, considera-se um comportamento ideal, à temperatura  $T$  e à pressão de 0.1MPa, sendo o seu conteúdo entálpico semelhante ao gás nas condições “reais” à pressão nula,  $p = 0$  Pa.



O ciclo termoquímico, apresentado na figura 4.1, ilustra as correções da entalpia de sublimação, à temperatura  $T$ ,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H(T)$ , para o respetivo estado padrão, à pressão de  $p = 0.1$  MPa.



**Figura 4.1.** Ciclo termodinâmico representativo da dependência da entalpia de sublimação com a pressão.

Aplicando a primeira lei da termodinâmica, a entalpia de sublimação, no estado padrão, à temperatura  $T$ ,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H^{\circ}(T)$ , é calculada a partir da entalpia de sublimação determinada experimentalmente, por aplicação da equação de Clausius-Clapeyron, à mesma temperatura e à pressão de saturação do composto,  $p$ ,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H(T)$ .

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H^{\circ}(T) = \Delta H_1(T) + \Delta H_2(T) + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}}H(T) \quad (4.15)$$

Os parâmetros  $\Delta H_1$  e  $\Delta H_2$  são obtidos através da integração da expressão (4.16):

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p + V_m \quad (4.16)$$

Considerando os limites de integração para cada termo, resultam as expressões (4.17) e (4.18), onde  $V_m$  representa o volume molar no estado cristalino e no estado gasosa, respetivamente.

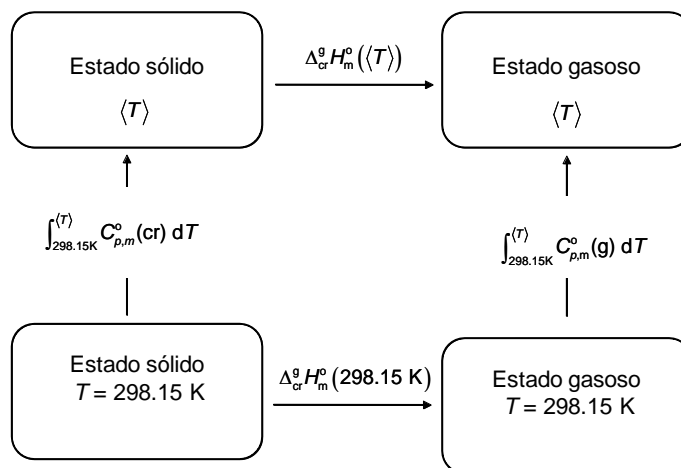
$$\Delta H_1 = \int_{0.1 \text{ MPa}}^p \left[ -T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p + V_m \right] dp \quad (4.17)$$

$$\Delta H_2 = \int_p^{0 \text{ Pa}} \left[ -T\left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_p + V_m \right] dp \quad (4.18)$$

Na resolução da equação (4.17), por cada uma mole de composto no estado cristalino, o valor do integrando de  $\Delta H_1$  será menor que  $10^{-1} \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , podendo ser considerado independente da pressão [6,7]. Desta forma, o valor de  $\Delta H_1$  terá um valor máximo de  $10 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  para  $p = 0 \text{ Pa}$ , que quando comparado com a ordem de grandeza de  $10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  e a incerteza de  $\pm 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$  dos valores da entalpia molar de sublimação padrão  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H(T)$ , pode ser desprezado na equação (4.15).

Do mesmo modo, por cada mole de composto na fase gasosa, o valor integrando de  $\Delta H_2$ , apresentado na expressão (4.18), situa-se no intervalo entre 1 e  $10 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , sendo aproximadamente independente da pressão [6,8]. Para compostos orgânicos pouco voláteis,  $p$  é menor do que  $1 \text{ Pa}$  e o valor de  $\Delta H_2$  também é desprezável quando comparado com os valores e incertezas experimentais de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H(T)$ . Considerando estas aproximações é possível afirmar que  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H^{\circ}(T) \cong \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H(T)$ , sem introduzir erros significativos.

O ciclo termoquímico, apresentado na figura 4.2, relaciona a entalpia de sublimação, à temperatura média do intervalo de temperatura experimental,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_m^{\circ}(\langle T \rangle)$ , com a entalpia de sublimação à temperatura de referência,  $T = 298.15 \text{ K}$ , atendendo às capacidades caloríficas molares padrão, a pressão constante, do composto no estado sólido e no estado gasoso,  $C_{p,m}^{\circ}(\text{cr})$  e  $C_{p,m}^{\circ}(\text{g})$ , respetivamente.



**Figura 4.2.** Ciclo termodinâmico representativo da dependência da entalpia de sublimação com a temperatura.

A aplicação da forma integrada da equação de Clausius-Clapeyron, às pressões de vapor determinadas experimentalmente a diferentes temperatura, permite o cálculo da entalpia molar de sublimação padrão, à temperatura média,  $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o(\langle T \rangle)$ . Atendendo ao ciclo termoquímico da figura 4.2, a equação de Kirchhoff, (4.19), permite o cálculo da entalpia de sublimação, à temperatura de 298.15 K,  $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o(298.15 \text{ K})$ .

$$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^g H_m^o(\langle T \rangle) + \int_{298.15 \text{ K}}^{\langle T \rangle} (C_{p,m}^o(\text{cr}) - C_{p,m}^o(\text{g})) dT \quad (4.19)$$

Para os intervalos de temperatura praticados experimentalmente, a diferença entre as capacidades caloríficas molares padrão, à pressão constante, entre as fases cristalina e gasosa,  $\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o$ , é constante. Após integração da expressão (4.19):

$$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o(298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^g H_m^o(\langle T \rangle) + \Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o(298.15 \text{ K} - \langle T \rangle) \quad (4.20)$$

Na prática, o valor de  $\Delta_{\text{cr}}^g C_{p,m}^o$  não é sempre conhecido sendo necessário recorrer a estimativas de que se seguem alguns exemplos:

- O valor médio de  $-(50 \pm 20) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , estimado por Burkinshaw e Mortimer<sup>[9]</sup> para compostos orgânicos;
- A adição de contribuições de grupos, como é o caso dos parâmetros de Benson *et al.*<sup>[10]</sup> e de Domalski e Hearing<sup>[11]</sup>.

- O uso da equação descrita por Chickos *et al.*<sup>[12]</sup>,  $\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o = -\{0.75 + 0.15 C_{p,m}^o(cr)\}$ , cujo erro associado é de  $33 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;
- A determinação de  $C_{p,m}^o(g)$  por cálculos computacionais e  $C_{p,m}^o(cr)$  por outro método.

Na tabela 4.2 encontram-se os parâmetros de Dolmalski e Hearing<sup>[11]</sup>, utilizados na estimativa das capacidades caloríficas molares padrão, nos estados cristalino e gasoso, dos derivados do benzonitrilo estudados neste trabalho.

Na ausência do parâmetro  $[C_B-(CN)(C_B)_2]$ , no estado cristalino, no compêndio de Dolmalski e Hearing<sup>[11]</sup>, este foi derivado através da expressão (4.21), a partir da capacidade calorífica molar padrão, no estado cristalino, do 4-nitrobenzonitrilo,  $C_{p,m}^o(4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CN, cr}) = 165.13 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , determinada experimentalmente por outros investigadores<sup>[13]</sup>, recorrendo à calorimetria diferencial de varrimento.

$$[C_B-(CN)(C_B)_2]_{cr} = C_{p,m}^o(4\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CN, cr}) - 4 \times [C_B-(H)(C_B)_2]_{cr} - [C_B-(NO_2)(C_B)_2]_{cr} \quad (4.21)$$

**Tabela 4.2.** Parâmetros de grupo de Dolmalski e Hearing<sup>[11]</sup> usados na estimativa das capacidades caloríficas molares padrão,  $C_{p,m}^o$ , dos derivados do benzonitrilo.

Parâmetro	$C_{p,m}^o(cr) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_{p,m}^o(g) / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
$C_{p,m}^o [C_B-(H)(C_B)_2]$	20.13	13.61
$C_{p,m}^o [C_B-(CN)(C_B)_2]$	33.55 <sup>a</sup>	41.09
$C_{p,m}^o [C_B-(Cl)(C_B)_2]$	33.65	29.33
$C_{p,m}^o [C_B-(Br)(C_B)_2]$	27.82 <sup>a</sup>	29.65
$C_{p,m}^o [C_B-(I)(C_B)_2]$	32.70	70.04
$C_{p,m}^o [C_B-(NO_2)(C_B)_2]$	50.96	---
$C_{p,m}^o [o\text{-(NO}_2\text{)} \cdots (\text{NO}_2)]$	3.76	---
$C_{p,m}^o [m\text{-(NO}_2\text{)} \cdots (\text{NO}_2)]$	5.84	---
$C_{p,m}^o [O-(H)(C_B)]$	29.25	18.16

<sup>a</sup> Estimado a partir de valores experimentais, determinados por calorimetria diferencial de varrimento.

Pelo mesmo motivo, o parâmetro  $[C_B-(Br)(C_B)_2]$ , no estado cristalino, foi obtido através da expressão (4.22), utilizando a capacidade calorífica molar padrão, no estado cristalino, do ácido 2-bromobenzoico, determinado por outros investigadores<sup>[14]</sup>:  $C_{p,m}^o(2\text{-Br-C}_6\text{H}_4\text{-COOH, cr}) = 153.8 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Os parâmetros  $[C_B-(CO)(C_B)_2]_{cr}$  e  $[CO-(C_B)_2(O)]_{cr}$

apresentam os seguintes valores de  $43.71 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  <sup>[11]</sup> e  $44.60 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  <sup>[11]</sup>, respetivamente.

$$[C_B-(Br)(C_B)_2]_{cr} = C_{p,m}^o(2-Br-C_6H_4-COOH, cr) - 4 \times [C_B-(H)(C_B)_2]_{cr} \\ - [C_B-(CO)(C_B)_2]_{cr} - [CO-(C_B)_2(O)]_{cr} - [O-(H)(CO)]_{cr} \quad (4.22)$$

### 4.3.2. Entropia molar de sublimação padrão

A entropia molar de sublimação padrão deriva da expressão (4.23), em que a dependência da entropia molar de sublimação padrão com a pressão é idêntica à relação apresentada no ciclo termodinâmico da figura 4.1, correspondente à dependência da entalpia de sublimação com a pressão.

$$dH = TdS + Vdp \quad (4.23)$$

Desprezando o volume molar na fase cristalina em relação à fase gasosa e admitindo um comportamento do gás próximo da idealidade, para uma mole de composto na fase gasosa, o termo  $Vdp$  pode ser considerado como  $\frac{RT}{p}dp$ . Rearranjando a expressão (4.23), a entropia pode ser definida de acordo com a expressão (4.24).

$$dS = \frac{dH}{T} - \frac{R}{p}dp \quad (4.24)$$

Substituindo  $dH$  pela expressão (4.20), uma vez que se passa de uma equação diferencial para outra que traduz a variação finita da propriedade num intervalo de tempo de  $T$ , e rearranjando a expressão (4.24), obtém-se a expressão (4.25), onde

$$\Delta_{cr}^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle)) = \frac{\Delta_{cr}^g H_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))}{\langle T \rangle}.$$

$$\Delta_{cr}^g S^o(298.15K) - \Delta_{cr}^g S(\langle T \rangle) = \int_{\langle T \rangle}^{298.15K} \Delta_{cr}^g C_{p,m}^o \frac{dT}{T} - \int_{p(\langle T \rangle)}^{p^o} R \frac{dp}{p} \quad (4.25)$$

Da integração da expressão (4.25) resulta a expressão (4.26), permitindo o cálculo da entropia molar de sublimação padrão, à temperatura de referência, admitindo que  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\circ}$  se mantém constante no intervalo de temperaturas entre  $\langle T \rangle$  e 298.15 K.

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S^{\circ}(298.15\text{K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S(\langle T \rangle) + \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\circ} \ln\left(\frac{298.15\text{K}}{\langle T \rangle}\right) + R \ln\left(\frac{p\langle T \rangle}{p^{\circ}}\right) \quad (4.26)$$

### 4.3.3. Energia de Gibbs molar de sublimação padrão

A energia de Gibbs molar de sublimação padrão,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$ , à temperatura de referência considerada, avalia a estabilidade termodinâmica das moléculas que intervêm num processo de sublimação, à pressão padrão e temperatura de referência, podendo ser relacionada com a constante de equilíbrio do processo de sublimação, de acordo com a expressão (4.27).

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ} = -RT \ln K \quad (4.27)$$

A relação entre a energia de Gibbs molar de sublimação padrão,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$ , e a entalpia e a entropia molar de sublimação padrão, à temperatura de referência de 298.15 K, é traduzida pela expressão (4.28).

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}(298.15\text{ K}) = \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15\text{ K}) - T \Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}(298.15\text{ K}) \quad (4.28)$$

### 4.3.4. Pressão de vapor à temperatura de referência

A pressão de vapor de um composto, à temperatura de 298.15 K, pode ser obtida por rearranjo da expressão (4.29), traduzindo-se na equação (4.30).

$$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}(298.15\text{K}) = -RT \ln\left(\frac{p_{298.15\text{K}}}{p^{\circ}}\right) \quad (4.29)$$

$$p_{298.15\text{K}} = e^{\left(\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}(298.15\text{K})}{RT} + \ln(p^{\circ})\right)} \quad (4.30)$$

## 4.4. Método de efusão de Knudsen

Neste trabalho, o método de efusão de Knudsen foi o método indireto adotado para determinar as pressões de vapor, com base dos quais foram calculados os parâmetros termodinâmicos da sublimação de grande parte dos compostos estudados no âmbito desta dissertação.

Nos inícios do século XX, Martin Knudsen considerou um tubo cilíndrico com dois reservatórios, a pressões diferentes ( $p_1 > p_2$ ), ligados entre si por um pequeno orifício, cujo diâmetro era dez vezes menor que o percurso livre médio das moléculas do gás. As experiências realizadas neste sistema, com medições de mercúrio, num intervalo de temperatura de 273 a 323 K <sup>[15]</sup>, permitiram que Knudsen desenvolvesse a expressão (4.31), considerando a massa de gás que atravessava o orifício,  $m$ , durante um período de tempo,  $t$ , e a massa volúmica do gás,  $\rho$ .

$$p_1 - p_2 = \frac{m}{t} \cdot \frac{w_1 + w_2}{\sqrt{\rho}} \quad (4.31)$$

Considerando o comportamento das moléculas de gás próximo da idealidade, a sua massa volúmica pode ser descrita por (4.32), à pressão de 1 Pa, onde  $R$  é a constante dos gases ( $R = 8.314471 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) e  $T$  corresponde à temperatura absoluta, expressa em kelvin:

$$\rho_{\text{gas}} = \frac{MM}{R \cdot T} \quad (4.32)$$

Os parâmetros  $w_1$  e  $w_2$  correspondem às resistências do orifício e do tubo cilíndrico ao fluxo de gás, respetivamente, podendo ser calculados a partir da expressão (4.33), utilizando a respetiva área,  $A_0$ .

$$w = \frac{\sqrt{2\pi}}{A_0} \quad (4.33)$$

Admitindo que a área,  $A_0$ , da seção transversal do tubo cilíndrico é muito superior à do orifício, o valor  $w_2$  pode ser desprezado quando comparado com  $w_1$ . Por outro lado, se o

valor de  $p_2$  for desprezável relativamente  $p_1$ , a expressão (4.31) pode ser rearranjada, originando a expressão (4.34).

$$p_1 = \frac{m}{t \cdot A_0} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{MM}} \quad (4.34)$$

Após estas experiências, o método de efusão de Knudsen foi estabelecido, considerando-se que uma amostra de composto no estado sólido ou líquido, encerrada numa célula a uma temperatura constante e conhecida, se encontrava em condições de equilíbrio com o seu gás. As moléculas do gás estão em contacto com o exterior, sob vácuo, através de um orifício no topo da célula, cuja área é rigorosamente conhecida. A velocidade de saída das moléculas do gás pelo orifício é igual à velocidade com que as moléculas do vapor colidem nas paredes da célula e superfície da amostra condensada. Nestas condições, a pressão de vapor de saturação da amostra é calculada pela quantidade de moléculas que atravessam o orifício, durante um período de tempo, utilizando a equação (4.34) <sup>[8]</sup>.

#### 4.4.1. Aplicação do método às condições reais

Embora as experiências desenvolvidas por Knudsen tivessem sido de extrema importância e pioneiras no desenvolvimento de um novo método de determinação de pressões de vapor, a aplicação da expressão (4.34) admite condições ideais, algumas delas impossíveis de atingir na realidade. Seguidamente serão abordados os casos específicos da aplicação do método de efusão de Knudsen em condições experimentais reais.

##### 4.4.1.1. Orifício de efusão

O método de efusão de Knudsen impõe um equilíbrio entre as fases condensada e gasosa, no interior da célula. Idealmente o equilíbrio entre fases, no interior da célula, é rapidamente reposto sendo a velocidade de efusão igual à velocidade de sublimação/vaporização. Na realidade, a velocidade de efusão é superior à velocidade do processo de transição de fase da amostra, fazendo com que o fluxo de massa crie um gradiente de pressão no interior da célula. Neste caso, a energia consumida no processo endotérmico envolvido no estabelecimento do equilíbrio entre as fases condensada e gasosa no interior da célula pode não ser rapidamente compensada com o calor proveniente da vizinhança termoestatizada. Desta situação resultam fenómenos de auto-arrefecimento



da superfície da amostra, onde a pressão de vapor calculada para a temperatura medida nas vizinhanças, apresenta um valor mais baixo do que a pressão de vapor realmente medida. A fraca condutividade térmica entre a célula e a vizinhança pode agravar este fenómeno. Para impedir esta situação, a área do orifício deverá ser suficientemente pequena de modo a que a velocidade de efusão seja compensada pela velocidade da sublimação da amostra. Além disso, a célula deve ter uma boa condutividade térmica com as vizinhanças para que os fenómenos de auto-arrefecimento da amostra sejam desprezáveis, sendo rapidamente compensados com a transferência de calor das vizinhanças para o interior da célula.

Na prática, o orifício na tampa da célula de efusão encontra-se numa fina folha de platina, com uma espessura finita. A equação de Knudsen (4.34) assume um orifício de espessura nula, não contabilizando a fração de moléculas de gás que colidem com as paredes da folha de platina que constituem a sua espessura e regressam para o interior da célula. Para a aplicação da equação, nas condições experimentais, foi necessário introduzir na expressão (4.34) um parâmetro que considera essa fração de moléculas que regressa para o interior da célula: o fator de Clausing,  $w_o$ .

$$p = \frac{1}{w_o} \cdot \frac{m}{t \cdot A_o} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{MM}} \quad (4.35)$$

O fator de Clausing,  $w_o$ , avalia a probabilidade de transmissão de moléculas do gás através do orifício de efusão, considerando o raio do orifício,  $r$ , e a sua espessura,  $l$ . Dushman <sup>[16]</sup> apresentou a expressão (4.36) para o cálculo aproximado de  $w_o$  e, posteriormente, Clausing <sup>[17]</sup> desenvolveu uma formula matemática rigorosa, cuja solução aproximada é obtida a partir da expressão (4.37). A partir destas expressões é possível verificar que para uma razão  $l/r$  suficientemente pequena, a fração de moléculas que colide com as paredes do orifício e são posteriormente refletidas para o interior da célula pode ser minimizada. DeMarcus e Hopper <sup>[18]</sup> demonstraram que para valores de  $l/r < 1.5$ , a solução aproximada da expressão (4.37) apresenta um erro inferior a 0.1%.

$$w_o = \frac{1}{1 + (3l/8r)} \quad (4.36)$$

$$w_o = \frac{1}{1 + (l/2r)} \quad (4.37)$$

Após alguns anos, o modelo de Clausing foi contestado por Winterbottom <sup>[19]</sup>, admitindo a possibilidade de ocorrer adsorção e difusão das moléculas através das paredes do orifício podendo levar ao cálculo de uma pressão de vapor superior à real.

#### 4.4.1.2. Regime de fluxo molecular

Os diferentes tipos de fluxo das moléculas, no estado gasoso, estão resumidos na tabela 4.3, sendo caracterizados pelo livre percurso médio,  $\Lambda$ , e pelo tipo de colisões moleculares. Com base na teoria cinética dos gases <sup>[20]</sup> o livre percurso médio das moléculas de um gás ideal,  $\Lambda$ , pode ser descrito de acordo com a expressão (4.38), onde  $k$  representa a constante de Boltzman e  $\sigma_c$  representa o diâmetro da colisão molecular, que depende da dimensão da molécula.

$$\Lambda = \frac{k \cdot T}{\sqrt{2\pi} \cdot \sigma_c^2 \cdot p} \quad (4.38)$$

**Tabela 4.3.** Tipos de fluxo de moléculas, no estado gasoso.

Fluxo Molecular	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixas pressões: <math>&lt; 1</math> Pa;</li> <li>- Caracterizado predominantemente por colisões com as paredes da célula;</li> <li>- <math>\Lambda</math> grande quando comparado com a distância do tubo da célula de efusão, <math>d</math>.</li> </ul>
Fluxo Viscoso	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Elevadas pressões;</li> <li>- Caracterizado predominantemente por colisões intermoleculares;</li> <li>- <math>\Lambda</math> pequeno quando comparado com a distância do tubo da célula de efusão, <math>d</math>.</li> </ul>
Fluxo de transição	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Intervalo de pressão condicionado pelos dois tipos de colisões: intermoleculares e com as paredes da célula de efusão.</li> </ul>

A relação entre o percurso livre médio das moléculas,  $\Lambda$ , e as dimensões do tubo pela quais as moléculas efundem,  $d$ , designa-se de número de Knudsen,  $K_n$ , sendo superior à unidade para o regime do fluxo molecular <sup>[20]</sup>. Neste trabalho, para uma aproximação das condições ideais definidas pelo método de efusão Knudsen, neste trabalho, utilizou-se uma gama de pressões baixas (0.1 a 1 Pa), de modo a garantir o regime de fluxo molecular através do orifício.

#### 4.4.1.3. Condensação das moléculas no estado gasoso

No processo de medição de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen, as moléculas no estado gasoso podem ter três tipos de colisões: a) colisões entre si, sendo estas eliminadas se o regime do fluxo for molecular; b) colisões com as paredes da célula de efusão; c) colisões com a parede do orifício. Neste dois últimos tipos de colisões, as moléculas são refletidas numa direção independente do ângulo de incidência, onde uma fração das moléculas vai colidir novamente com a superfície da fase condensada. Uma fração das moléculas que embatem na superfície da fase condensada é novamente refletida e, posteriormente, efundide, e a outra fração de moléculas condensa novamente, mantendo o equilíbrio entre as fases condensada e gasosa. Withman e Motzfeldt <sup>[21,22]</sup> desenvolveram várias expressões que determinam o coeficiente de condensação das moléculas que embatem na superfície da fase condensada. Perante a grande dispersão de valores de coeficientes de condensação, neste trabalho admitiu-se que este parâmetro apresenta um valor unitário.

#### 4.4.1.4. Difusão superficial

Vários investigadores <sup>[23,24,25]</sup> demonstraram que a colisão das moléculas, no estado gasoso, com as paredes da célula de efusão levava à sua adsorção por um determinado tempo. Desta forma, paralelamente ao fluxo das moléculas por efusão, ocorria o fluxo das moléculas por difusão, contribuindo para o cálculo de pressões de vapor superiores aos valores reais. Este efeito de difusão depende do composto a estudar e do tipo de material que constitui a célula de efusão. Neste trabalho, três células de efusão com orifícios de raios diferentes são utilizadas para cada temperatura, permitindo avaliar a existência deste tipo de fenómenos <sup>[8]</sup>.

#### 4.4.1.5. Associação de moléculas no estado gasoso

De acordo com a equação de Knudsen (4.35), o cálculo da pressão de vapor depende da massa molar da molécula, no estado gasoso. A formação de dímeros, no estado gasoso, conduz a pressões de vapor menores do que as calculadas.

## 4.5. Descrição dos aparelhos de efusão de Knudsen

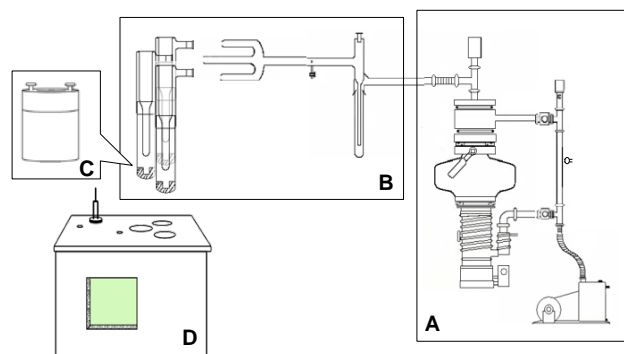
Posteriormente às experiências de Knudsen, Egerton <sup>[26]</sup> introduziu o sistema de pesagem da célula antes e depois das experiências de efusão para determinar a massa de composto vaporizado,  $\Delta m$ , podendo a expressão (4.35) ser reescrita na (4.39).

$$p = \frac{1}{w_o} \cdot \frac{\Delta m}{t \cdot A_o} \cdot \sqrt{\frac{2\pi RT}{MM}} \quad (4.39)$$

No Grupo de Energética Molecular, Coloides e Bio-interfaces do CIQ-UP existem dois aparelhos que permitem a medição de pressões de vapor pelo método de efusão de Knudsen, por diferença de massa detetada por pesagem convencional <sup>[8,27,28]</sup>.

### 4.5.1. Aparelho de efusão de Knudsen de três células

A instalação de Knudsen apresentada na figura 4.4 foi construída por Monte *et al.* testada com ácido benzóico e ferroceno, estando detalhadamente descrita na literatura <sup>[8,27]</sup>. Este equipamento é dividido em quatro partes (sistema de vácuo, linha de vidro, células de efusão e banho termostatizado) e permite a determinação de três valores de pressão de vapor, por experiência, a uma mesma temperatura. Este sistema opera com três células de efusão, com orifícios de diâmetros diferentes, inseridas num banho termostatizado a uma temperatura constante.

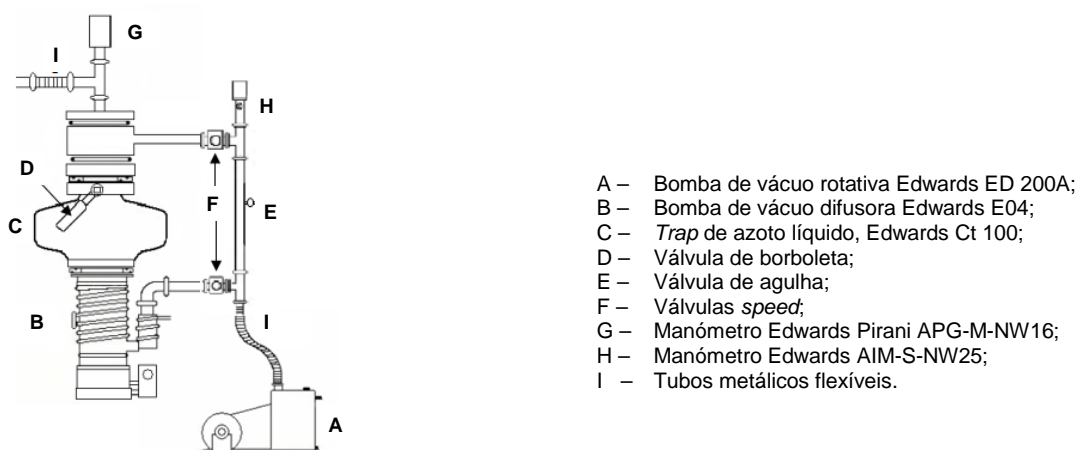


**Figura 4.3.** Esquema geral do equipamento de efusão de Knudsen de três células <sup>[27]</sup>: A – sistema de vácuo; B – Linha de vidro; C – Células de efusão; D – Banho termostatizado.

#### 4.5.1.1. Sistema de vácuo

O sistema de vácuo, apresentado na figura 4.4 é constituído por uma bomba de vácuo rotativa (A), responsável por um vácuo primário durante a pré-evacuação do sistema,

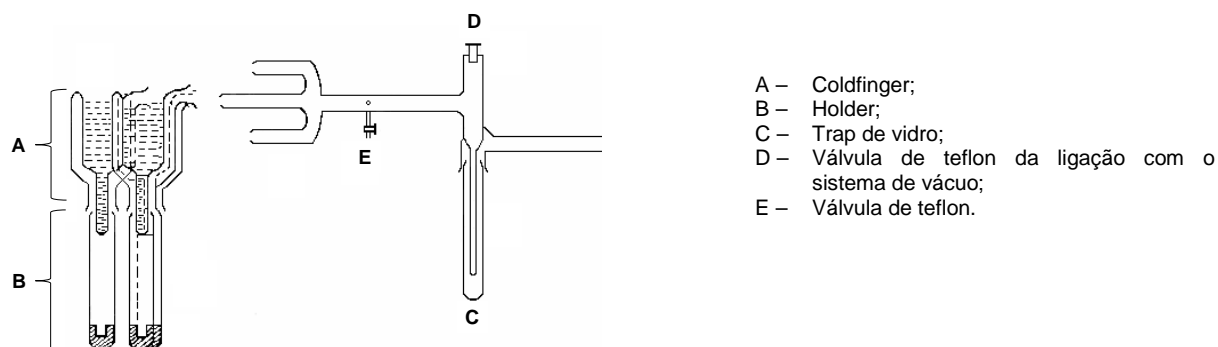
na ordem de 1 Pa, medido através de um manómetro (H). A bomba de vácuo difusora de óleo (B) permite atingir pressões na gama dos  $10^{-5}$  Pa, medidas através de um manómetro (G). Esta bomba de alto vácuo encontra-se ligada a uma *trap* (C), na qual é introduzido azoto líquido, assegurando um vácuo mais forte e eficiente durante a experiência de efusão, juntamente com a bomba rotativa.



**Figura 4.4.** Esquema do sistema de vácuo do aparelho de efusão de Knudsen de três células <sup>[27]</sup>.

#### 4.5.1.2. Linha de vidro

A linha de vidro, apresentada na figura 4.5, encontra-se ligada ao sistema de vácuo através de uma válvula de teflon (D) e de uma *trap* de vidro (C), mergulhada em azoto líquido, evitando a contaminação do sistema de vácuo com o eventual composto sublimado.



**Figura 4.5.** Esquema da linha de vidro do aparelho de efusão de Knudsen de três células <sup>[27]</sup>

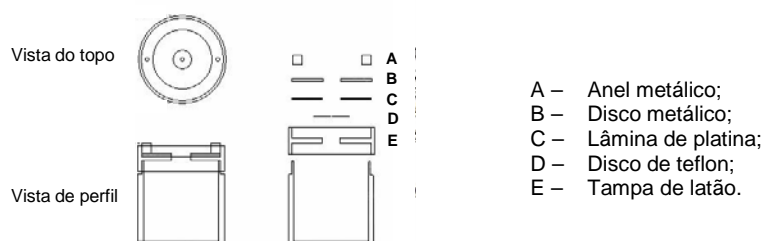
Cada *coldfinger* (A) está associado a um *holder* (B), sendo unidos por esmerilados *Quick-Fit* e selados com *grease* para alto vácuo (Dow Corning). O *coldfinger* (A) tem a forma de um dedo e é constituído por paredes duplas de vidro, permitindo colocar, no seu interior,

azoto líquido durante toda a experiência, de modo a que o composto sublimado fique condensado. O *holder* (B) trata-se de tubo de vidro *pyrex*, contendo na sua extremidade um bloco de alumínio, com uma cavidade onde a célula de efusão encaixa perfeitamente.

A abertura da válvula (E) marca o final da experiência de efusão com a entrada de ar para a linha de vidro.

#### 4.5.1.3. Células de efusão

As células de efusão (figura 4.6) apresentam uma forma cilíndrica, sendo construídas em alumínio e fechadas com uma tampa de latão. Cada tampa da célula de efusão apresenta uma lâmina de platina com uma espessura,  $l$ , de 0.0125 mm, contendo um orifício de efusão no centro. Estas lâminas, adquiridas à empresa Metal Goodfellow, foram perfuradas a laser, garantindo orifícios circulares de elevada qualidade e espessura uniforme. Na base de cada célula é colocada uma fina camada de Apiezon L, um tipo de *grease* que melhora o contato térmico entre a célula e o bloco de alumínio do *holder*, no qual a célula é encaixada. As amostras de composto a estudar são previamente pulverizadas e colocada no interior da célula a quantidade necessária para realizar o estudo das pressões de vapor. As quantidades de amostra variam entre 250 a 400 mg, dependendo das características físico-químicas do composto em estudo. Posteriormente, a amostra é pressionada no interior da célula, com auxílio de um pistão, de modo a obter uma superfície de sublimação lisa e plana. As células são pesadas antes e depois de cada experiência, numa balança Mettler AE163, com uma precisão de  $\pm 10^{-5}$  g.



**Figura 4.6.** Esquema de uma célula de efusão do aparelho de efusão de Knudsen <sup>[27]</sup>

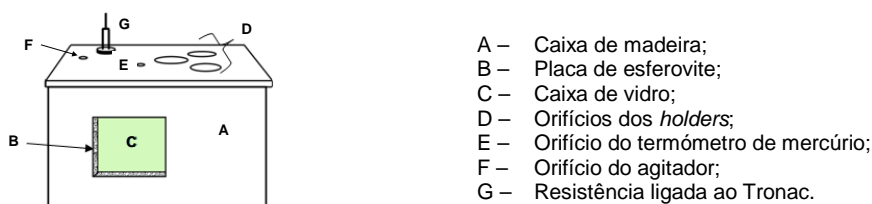
Na tabela 4.4 são apresentadas as áreas e fatores de Clausing,  $w_0$ , calculados através da expressão de Dushman (expressão 4.36), dos orifícios das células do aparelho de efusão de Knudsen de três células.

**Tabela 4.4.** Áreas,  $A_0$ , e fatores de Clausing,  $w_0$ , dos orifícios das células do aparelho de efusão de Knudsen de três células.

Orifício	$\frac{A_0}{\text{mm}^2}$	$w_0$
Pequeno	0.5053	0.989
Médio	0.7765	0.991
Grande	1.1370	0.992

#### 4.5.1.4. Banho termostatzado

A figura 4.7 representa um esquema do banho termostatzado, utilizado no equipamento de efusão de Knudsen de três células, consistindo numa caixa de madeira (A), devidamente isolada (B), que envolve uma caixa de vidro (C), contendo o líquido no qual vai ser registado a sua temperatura, através de um termómetro de mercúrio Amarell (E), devidamente calibrado e graduado em 0.01 K. A entidade emissora dos certificados de calibração foi a entidade governamental alemã, Eichamt-Wertheim. Neste trabalho foi utilizado uma mistura de água e etilenoglicol, permitindo alcançar temperaturas inferiores à temperatura ambiente. Esta é a principal vantagem de utilizar este equipamento em detrimento de outros.



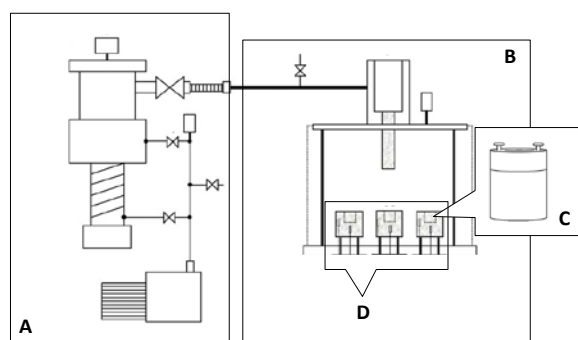
**Figura 4.7.** Esquema do banho termostatzado do aparelho de efusão de Knudsen <sup>[27]</sup>

Os holders, que contêm as células de efusão, são mergulhados (D) na solução de água e etilenoglicol, deixando-se atingir o equilíbrio térmico antes de se iniciar a experiência de efusão. Para se atingir uma temperatura constante e igual nas três células, durante as experiências de efusão é utilizado um agitador metálico (F) com quatro hélices, ligado a um motor Heidolph RZR 2041, podendo atingir as 2100 r.p.m. A termostatização do banho é garantida por um controlador Tronac – PTC4, com uma precisão de  $\pm 0.01$  K, que se encontra ligado a uma resistência (G) de 100 W imersa no líquido termostático, que atua como fonte de calor. Existe ainda um banho exterior, Huber Milichiler, que permite manter as

baixas temperaturas do banho termostatzado através de uma serpentina para circulação do respetivo fluido, funcionando como fonte fria.

#### 4.5.2. Aparelho de efusão de Knudsen de nove células

O equipamento de efusão de Knudsen de nove células, representado na figura 4.8, foi construído por Ribeiro da Silva *et al.* [28] e testado com ácido benzóico e ferroceno. O aparelho é semelhante ao equipamento de três células (figura 4.3) sendo dividido em sistema de vácuo, linha de vidro, células de efusão e fornos. Ao contrário do aparelho de três células, este equipamento permite a determinação de nove valores de pressão de vapor por experiência, a três temperaturas diferentes. O limite mínimo de temperatura deste aparelho é a temperatura ambiente sendo esta a principal desvantagem deste equipamento relativamente ao apresentado na figura 4.3.



**Figura 4.8.** Esquema geral do equipamento de efusão de Knudsen de nove células [28]: A – sistema de vácuo; B – Linha de vidro; C – Células de efusão; D – Fornos.

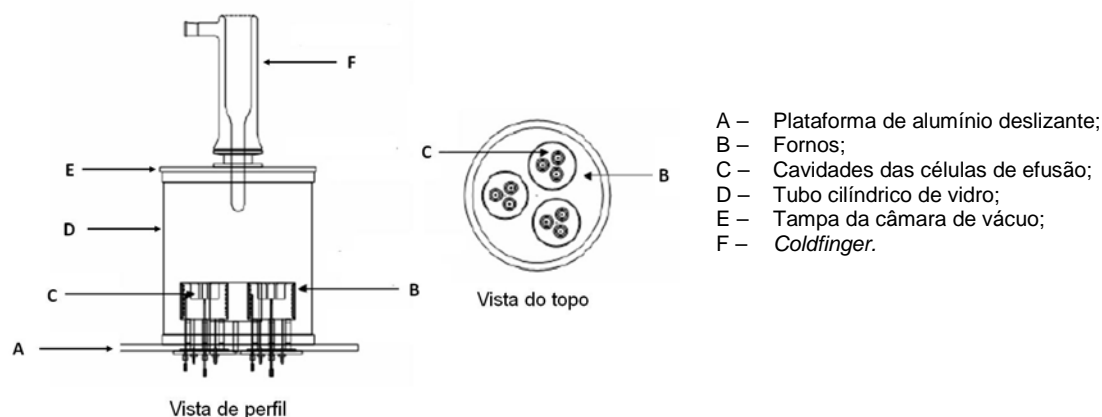
##### 4.5.2.1. Sistema de vácuo

O sistema de vácuo deste equipamento é idêntico ao apresentado na figura 4.4. O vácuo primário é realizado com uma bomba de vácuo rotativa (A), evacuando o sistema durante toda a experiência, a uma pressão na ordem de 1 Pa, medido através de um manómetro Edwards Pirani APG-M. A bomba de vácuo difusora de óleo permite evacuar o sistema a pressões aproximadas a  $10^{-5}$  Pa, medidas através de um manómetro Edwards Pirani Inverted Magnetron AIM-S. Uma *trap*, na qual é introduzido azoto líquido, está acoplada à bomba de vácuo difusora, garantindo um vácuo eficiente durante a experiência de efusão.



#### 4.5.2.2. Linha de vidro

A linha de vidro deste equipamento resume-se à câmara de vácuo, representada na figura 4.9.



**Figura 4.9.** Esquema da câmara de vácuo do aparelho de efusão de Knudsen de nove células <sup>[28]</sup>

A câmara de vácuo consiste num tubo cilíndrico de vidro (D) que está assente numa plataforma de alumínio deslizante (A), facilitando a ligação da linha de vidro com o sistema de vácuo. No interior da câmara de vácuo encontram-se três fornos (B), cada um com três cavidades para três células de efusão. A câmara é fechada com a respetiva tampa (E) e é colocado o *coldfinger* (F), devidamente lubrificado com *grease* de alto vácuo da Dow Corning.

#### 4.5.2.3. Células de efusão

As células de efusão são idênticas às utilizadas no equipamento de efusão de Knudsen de três células, representadas na figura (4.6), e a preparação das amostras das células encontra-se descrito na secção 4.4.1.3.

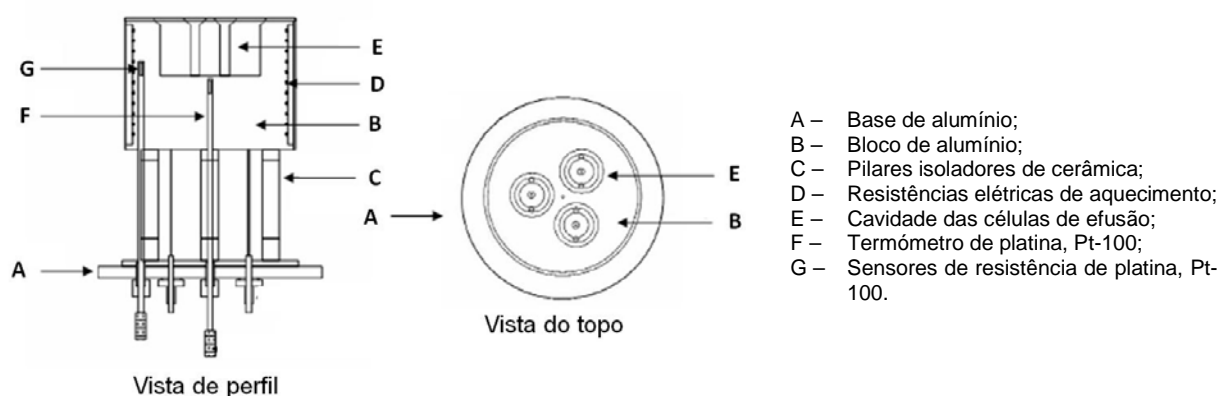
Na tabela 4.5 encontram-se as áreas e fatores de Clausing,  $w_o$ , calculados através da expressão de Dushman, (4.36), dos orifícios das células do aparelho de efusão de Knudsen de nove células.

**Tabela 4.5.** Áreas,  $A_o$ , e fatores de Clausing,  $w_o$ , dos orifícios das células do aparelho de efusão de Knudsen de nove células.

Orifício	Forno	Tamanho	$\frac{A_o}{\text{mm}^2}$	$w_o$
I	F <sub>1</sub>	Pequeno	0.5024	0.9846
II	F <sub>2</sub>		0.5090	0.9847
III	F <sub>3</sub>		0.4970	0.9845
IV	F <sub>1</sub>	Médio	0.7735	0.9876
V	F <sub>2</sub>		0.7832	0.9876
VI	F <sub>3</sub>		0.7917	0.9877
VII	F <sub>1</sub>	Grande	1.099	0.9895
VIII	F <sub>2</sub>		1.125	0.9897
IX	F <sub>3</sub>		1.131	0.9897

#### 4.5.2.4. Fornos

O equipamento de efusão de Knudsen de nove células possui três fornos a funcionar a três temperaturas diferentes. Cada forno (figura 4.10) consiste num bloco de alumínio (B), com três cavidades (E), suportando três células de efusão, com três orifícios de diâmetros diferentes. Acoplado a cada bloco de alumínio (B), encontra-se um termómetro de platina (F) que está conectado a um sistema informático que regista a temperatura de cada forno a cada 20 segundos.



**Figura 4.10.** Esquema dos fornos do equipamento de efusão de Knudsen de nove células <sup>[28]</sup>.

Para manter a temperatura constante, durante toda a experiência de efusão, um sensor de resistência de platina Pt-100 (G) está acoplado ao forno, regulando a atividade das resistências elétricas. Os sensores de resistência de platina Pt-100 foram calibrados por

comparação com um sensor SPRT (25 $\Omega$ ; Tinsley, 5187A), usando-se uma ponte de resistências ASL F26, em conformidade com a ITS – 90.

Três pilares de cerâmica (C) suportam cada forno, de modo a reduzir a perda de calor para a base de alumínio (A) da câmara de vácuo. Duas resistências elétricas de 115  $\Omega$  estão associadas a cada pilar de cerâmica, encontrando-se ligadas em paralelo a um gerador com uma potência de 40 ou 60 V.

## 4.6. Resultados experimentais

### 4.6.1. Compostos halogenados

#### 4.6.1.1. Compostos orgânicos fluorados

O estudo termodinâmico dos derivados fluorados do benzonitrilo não foi realizado pelo método de efusão de Knudsen devido à sua elevada volatilidade. Realizaram-se dois ensaios para a tentativa de estudo de 4-fluorobenzonitrilo e 2,4-difluorobenzonitrilo, no limite mínimo de temperatura do equipamento de efusão de Knudsen de três células (257 K) mas sem sucesso, tendo sido obtidas pressões superiores a 1 Pa.

#### 4.6.1.2. Compostos orgânicos clorados

Apenas os compostos 2,5-diclorobenzonitrilo e 2,6-diclorobenzonitrilo foram estudados no equipamento de efusão de Knudsen de nove células. Os isómeros monoclorados e os restantes isómeros diclorados do benzonitrilo foram estudados no equipamento de efusão de Knudsen de três células.

A tabela 4.6 apresenta os detalhes das experiências de efusão para os isómeros mono e diclorobenzonitrilos, relativos a cada célula de efusão, em que  $T$  corresponde à temperatura da experiência,  $p$  corresponde à pressão calculada para cada célula à temperatura  $T$  e  $10^2 \cdot \Delta \ln(p/\text{Pa})$  representa os desvios dos resultados experimentais à equação de Clausius-Clapeyron.

**Tabela 4.6.** Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen dos isómeros clorados do benzonitrilo.

T / K	t/s	p / Pa			10 <sup>2</sup> · Δln(p/Pa)		
		Pequeno	Medio	Grande	Pequeno	Médio	Grande
2-Clorobenzonitrilo							
265.29	21109	0.113	0.108	0.108	3.0	-2.2	-1.7
267.17	17754	0.153	0.143	0.144	6.4	-0.6	0.4
269.24	17104	0.178	0.171	0.168	0.1	-4.2	-5.7
271.12	16050	0.238	0.227	0.224	6.3	1.6	0.2
273.34	15066	0.299	0.281	0.280	2.9	-3.3	-3.8
275.29	19110	0.382	0.362	0.352	4.7	-0.8	-3.4
277.27	15090	0.470	0.447	0.451	2.7	-2.4	-1.5
279.18	13779	0.582	0.568	0.550	2.4	0.1	-3.3
281.09	12264	0.731	0.700	0.696	3.8	-0.5	-1.1
3-Clorobenzonitrilo							
261.46	22442	0.206	0.210	0.208	-2.3	-0.6	-1.5
264.10	18755	0.305	0.310	0.300	1.3	3.0	-0.1
266.09	15685	0.393	0.394	0.397	0.4	0.5	1.4
268.19	14733	0.513	0.512	0.509	-0.4	-0.7	-1.3
270.23	11411	0.674	0.683	0.655	0.8	2.0	-2.2
272.11	10484	0.868	0.866	0.867	2.2	1.9	-0.7
274.12	11167	1.08	1.07	1.08	-1.4	-2.4	-0.7
4-Clorobenzonitrilo							
262.09	22689	0.104	0.104	0.101	-2.0	-1.6	-4.3
264.08	22709	0.138	0.139	0.136	0.1	0.6	-1.4
266.19	18711	0.189	0.188	0.186	3.5	3.2	1.8
268.06	16135	0.234	0.231	0.234	0.8	-0.6	0.7
270.17	14977	0.303	0.306	0.299	-0.7	0.3	-2.0
272.01	10608	0.384	0.386	0.383	-0.6	0.3	-0.1
274.20	10300	0.527	0.522	0.519	4.1	3.3	2.7
276.15	13482	0.648	0.639	0.631	0.9	-0.5	-1.7
278.20	10257	0.835	0.822	0.810	1.4	-0.2	-1.6
280.22	10884	1.02	1.03	1.02	-2.5	-1.5	-2.5
2,3-Diclorobenzonitrilo							
277.19	20860	0.0905	0.0890	0.0901	-0.6	-2.2	-1.0
279.02	18476	0.112	0.111	0.110	-3.1	-3.2	-3.9
280.95	16454	0.149	0.145	0.147	1.6	-1.3	0.2
283.33	15629	0.209	0.207	0.202	5.3	4.5	2.3
285.24	13733	0.256	0.250	0.249	2.4	0.0	-0.5
287.16	11675	0.321	0.316	0.315	1.5	0.1	-0.5
289.23	10955	0.417	0.416	0.414	3.1	2.8	2.3
291.18	11947	0.515	0.503	0.494	1.0	-1.3	-3.0
293.15	11295	0.639	0.643	0.644	-0.2	0.4	0.6
295.16	10291	0.821	0.819	0.818	1.8	1.5	1.4
297.19	10423	0.988	0.978	0.961	-2.7	-3.8	-5.5

.../...

*2,4-Diclorobenzonitrilo*

275.26	20740	0.0943	0.0915	0.0921	0.1	-2.9	-2.2
277.12	20401	0.126	0.123	0.122	4.1	1.9	1.3
279.26	17538	0.159	0.161	0.158	-0.4	1.0	-0.9
281.26	16051	0.210	0.203	0.202	1.2	-2.0	-2.5
283.26	15543	0.262	0.264	0.263	-1.9	-1.4	-1.6
285.14	15253	0.354	0.352	0.350	4.5	3.8	3.3
287.11	13021	---	0.424	0.424	---	-1.9	-1.8
289.15	10849	0.538	0.549	0.546	1.8	-1.1	-1.7
291.23	12311	0.726	0.716	0.709	4.2	0.4	-0.6
293.14	7823	0.933	0.918	0.923	-1.9	2.6	3.0
295.18	13038	1.12	1.12	1.10	-2.9	-1.8	-3.5

*2,5-Diclorobenzonitrilo*

290.26	23349	0.0991	0.0969	0.0955	3.0	0.8	-0.7
292.14	23349	0.125	0.124	0.119	3.0	2.6	-1.9
294.20	23349	0.157	0.154	0.150	0.8	-1.1	-4.0
296.11	20356	0.196	0.196	0.191	-0.1	-0.3	-2.5
298.15	20356	0.256	0.244	0.244	2.2	-2.5	-2.8
300.18	20356	0.321	0.321	0.316	0.9	1.1	-0.4
302.10	11657	0.404	0.400	0.387	1.8	0.7	-2.5
304.14	15774	0.518	0.510	0.486	3.4	1.8	-2.9
306.18	15774	0.644	0.620	0.605	2.2	-1.6	-4.1
308.15	11657	0.810	0.798	0.752	3.2	1.7	-4.3
310.18	11657	1.01	0.956	1.00	2.7	-2.5	2.3

*2,6-Diclorobenzonitrilo*

294.13	20888	0.0786	0.0818	0.0807	-3.9	-0.1	-1.6
296.18	20888	0.102	0.105	0.103	-2.0	0.2	-2.0
298.12	7495	0.132	0.130	0.134	0.9	-0.5	2.5
300.16	7495	0.172	0.171	0.168	3.8	3.3	0.9
302.18	7495	0.212	0.215	0.212	1.9	3.1	1.4
304.18	20888	0.257	0.256	0.25	-1.3	-1.7	-4.5
306.09	14732	0.329	0.330	0.323	1.2	1.5	-0.8
308.15	14732	0.417	0.404	0.414	2.3	-0.8	1.3
310.18	14732	0.505	0.499	0.492	-0.4	-1.6	-3.3
312.11	10684	0.636	0.626	0.611	2.2	1.6	-2.0
314.17	10684	0.800	0.768	0.762	3.3	0.2	-1.8
316.17	10684	0.957	0.931	0.929	0.6	-1.3	-2.7

*3,4-Diclorobenzonitrilo*

277.17	21080	0.0964	0.0962	0.0957	2.2	2.0	1.4
279.19	20411	0.124	0.120	0.118	1.5	-1.9	-4.2
281.15	19324	0.161	0.156	0.158	1.9	-1.3	0.4
283.13	18106	0.210	0.200	0.196	3.9	-1.3	-3.4

.../...

*3,4-Diclorobenzonitrilo - Continuação*

285.20	17873	0.270	0.260	0.257	2.9	-0.5	-2.0
287.18	22140	0.342	0.332	0.325	2.3	-0.6	-2.5
289.15	16850	0.430	0.415	0.406	1.5	-2.0	-4.1
291.16	14485	0.543	0.530	0.521	1.0	-1.5	-3.2
293.15	7068	0.708	0.696	0.678	3.9	2.3	-0.4
295.17	7496	0.878	0.865	0.834	2.1	1.8	-2.7
297.10	11505	1.10	1.07	1.05	2.5	0.2	-2.4

*3,5-Diclorobenzonitrilo*

269.10	20274	0.114	0.111	0.109	2.2	3.0	1.0
271.30	18512	0.145	0.139	0.14	0.4	-2.4	-1.8
273.24	16850	0.181	0.176	0.174	2.0	-2.7	-3.7
275.26	17070	0.236	0.234	0.232	-2.1	1.3	0.7
277.03	17097	0.279	0.284	0.276	1.8	-0.5	-3.2
279.16	16812	0.374	0.371	0.36	-0.1	0.9	-2.0
281.05	16400	0.459	0.452	0.442	2.3	-1.7	-3.8
283.06	13786	0.595	0.576	0.563	-2.4	-0.2	-2.5
285.12	12331	0.712	0.730	0.720	2.6	0.0	-1.3
287.23	9715	0.948	0.937	0.920	5.0	1.4	-0.3
289.06	7237	1.19	1.15	1.12	3.0	1.5	-0.8

Os parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron,  $\ln(p/\text{Pa}) = a - b \cdot (K/T)$ , dos derivados clorados estudados neste trabalho estão reunidos na tabela 4.7, onde  $b$  corresponde à expressão (4.13) para a temperatura média do intervalo estudado,  $\langle T \rangle$ .

$p(\langle T \rangle)$ ,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\langle T \rangle)$  e  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$  representam a pressão obtida, a entalpia e entropia de sublimação, respetivamente, à temperatura  $\langle T \rangle$ .

**Tabela 4.7.** Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron,  $\ln(p/\text{Pa}) = a - b \cdot (K/T)$  para os isómeros clorados do benzonitrilo.

Orifícios	$a$	$b$	$\frac{\langle T \rangle}{\text{K}}$	$\frac{p(\langle T \rangle)}{\text{Pa}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\langle T \rangle)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
<i>2-Clorobenzonitrilo</i>						
Pequeno	$30.59 \pm 0.48$	$8690 \pm 133$			$72.3 \pm 1.1$	
Médio	$31.00 \pm 0.43$	$8816 \pm 116$			$73.3 \pm 1.0$	
Grande	$30.74 \pm 0.49$	$8747 \pm 135$			$72.7 \pm 1.1$	
<b>Resultados globais</b>	<b><math>30.83 \pm 0.34</math></b>	<b><math>8764 \pm 92</math></b>	<b>273.25</b>	<b>0.288</b>	<b><math>72.9 \pm 0.8</math></b>	<b><math>266.8 \pm 2.9</math></b>

.../...						
<i>3-Clorobenzonitrilo</i>						
Pequeno	33.82 ± 0.49	9248 ± 132			76.9 ± 1.1	
Médio	33.13 ± 0.27	9270 ± 72			77.1 ± 0.6	
Grande	33.93 ± 0.37	9280 ± 98			77.2 ± 0.8	
<b>Resultados globais</b>	<b>34.05 ± 0.24</b>	<b>9311 ± 64</b>	<b>268.04</b>	<b>0.503</b>	<b>77.4 ± 0.5</b>	<b>288.8 ± 1.9</b>
<i>4-Clorobenzonitrilo</i>						
Pequeno	33.24 ± 0.34	9299 ± 91			77.3 ± 0.8	
Médio	33.13 ± 0.27	9270 ± 72			77.1 ± 0.6	
Grande	33.25 ± 0.33	9307 ± 90			77.4 ± 0.7	
<b>Resultados globais</b>	<b>33.21 ± 0.18</b>	<b>9292 ± 48</b>	<b>271.14</b>	<b>0.346</b>	<b>77.3 ± 0.4</b>	<b>285.1 ± 1.5</b>
<i>2,3-Diclorobenzonitrilo</i>						
Pequeno	33.42 ± 0.35	9925 ± 101			82.5 ± 0.8	
Médio	33.56 ± 0.36	9969 ± 103			82.9 ± 0.9	
Grande	33.35 ± 0.36	9909 ± 103			82.4 ± 0.9	
<b>Resultados globais</b>	<b>33.44 ± 0.20</b>	<b>9935 ± 58</b>	<b>287.16</b>	<b>0.314</b>	<b>82.6 ± 0.5</b>	<b>287.6 ± 1.7</b>
<i>2,4-Diclorobenzonitrilo</i>						
Pequeno	34.43 ± 0.40	10124 ± 114			84.2 ± 0.9	
Médio	34.64 ± 0.31	10186 ± 90			84.7 ± 0.7	
Grande	34.58 ± 0.32	10169 ± 92			84.5 ± 0.8	
<b>Resultados globais</b>	<b>34.55 ± 0.19</b>	<b>10159 ± 55</b>	<b>285.19</b>	<b>0.342</b>	<b>84.5 ± 0.5</b>	<b>296.3 ± 1.8</b>
<i>2,5-Diclorobenzonitrilo</i>						
Pequeno	33.98 ± 0.17	10537 ± 50			87.6 ± 0.4	
Médio	33.63 ± 0.26	10438 ± 78			86.8 ± 0.6	
Grande	33.85 ± 0.29	10512 ± 88			87.4 ± 0.7	
<b>Resultados globais</b>	<b>33.82 ± 0.20</b>	<b>10496 ± 60</b>	<b>300.16</b>	<b>0.317</b>	<b>87.3 ± 0.5</b>	<b>290.8 ± 1.7</b>

.../...

*2,6-Diclorobenzonitrilo*

Pequeno	32.23 ± 0.27	10213 ± 82			84.9 ± 0.7	32.23 ± 0.27
Médio	32.39 ± 0.22	10257 ± 68			85.3 ± 0.6	32.39 ± 0.22
Grande	33.04 ± 0.26	10454 ± 80			86.9 ± 0.7	33.04 ± 0.26
<b>Resultados globais</b>	<b>32.55 ± 0.16</b>	<b>10308 ± 49</b>	<b>305.15</b>	<b>0.292</b>	<b>85.7 ± 0.4</b>	<b>280.8 ± 1.3</b>

*3,4-Diclorobenzonitrilo*

Pequeno	33.95 ± 0.14	10059 ± 39			83.6 ± 0.3	
Médio	34.07 ± 0.22	10101 ± 64			84.0 ± 0.5	
Grande	33.64 ± 0.25	9983 ± 72			83.0 ± 0.6	
<b>Resultados globais</b>	<b>33.89 ± 0.19</b>	<b>10047 ± 54</b>	<b>287.16</b>	<b>0.334</b>	<b>83.5 ± 0.4</b>	<b>290.8 ± 1.4</b>

*3,5-Diclorobenzonitrilo*

Pequeno	31.72 ± 0.35	9131 ± 98			75.9 ± 0.8	
Médio	31.95 ± 0.25	9198 ± 69			76.5 ± 0.6	
Grande	31.74 ± 0.23	9144 ± 65			77.2 ± 0.8	
<b>Resultados globais</b>	<b>31.80 ± 0.18</b>	<b>9158 ± 51</b>	<b>279.15</b>	<b>0.365</b>	<b>76.1 ± 0.4</b>	<b>272.6 ± 1.4</b>

As entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^\circ = 0.1\text{MPa}$ ), a  $T = 298.15\text{ K}$ , dos compostos estudados mono- e diclorados, apresentados na tabela 4.8, foram calculadas utilizando um valor para a diferença da capacidade calorífica molar padrão entre a fase gasosa e a fase cristalina, a pressão constante,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^\circ$ , de  $-(22.9 \pm 11.3)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para os isômeros de monoclorobenzonitrilo e  $-(20.6 \pm 11.3)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$  para os isômeros do diclorobenzonitrilo. Estes valores foram calculados através da diferença das capacidades caloríficas molares padrão entre os estados gasoso e cristalino, calculadas através das expressões (4.40) e (4.41), para os mono- e diclorobenzonitrilos, respetivamente, utilizando os parâmetros de Dolmalski e Hearing <sup>[11]</sup> apresentados, anteriormente, na tabela 4.2.

$$C_{p,m}^\circ(\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}, \text{cr/g}) = 4\times[\text{C}_B-(\text{H})(\text{C}_B)_2]_{\text{cr/g}} + [\text{C}_B-(\text{Cl})(\text{C}_B)_2]_{\text{cr/g}} + [\text{C}_B-(\text{CN})(\text{C}_B)_2]_{\text{cr/g}} \quad (4.40)$$

$$C_{p,m}^\circ(\text{Cl}_2-\text{C}_6\text{H}_3-\text{CN}, \text{cr/g}) = 3\times[\text{C}_B-(\text{H})(\text{C}_B)_2]_{\text{cr/g}} + 2\times[\text{C}_B-(\text{Cl})(\text{C}_B)_2]_{\text{cr/g}} + [\text{C}_B-(\text{CN})(\text{C}_B)_2]_{\text{cr/g}} \quad (4.41)$$



**Tabela 4.8.** Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ ) e pressões de vapor, a  $T = 298.15 \text{ K}$ , dos compostos clorados.

Composto	$p(298.15 \text{ K})$ Pa	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2- Clorobenzonitrilo	4.2	$72.3 \pm 0.8$	$158.7 \pm 2.9$	$25.0 \pm 1.2$
3- Clorobenzonitrilo	16.4	$76.7 \pm 0.5$	$184.9 \pm 1.9$	$21.6 \pm 0.8$
4- Clorobenzonitrilo	7.6	$76.7 \pm 0.4$	$178.4 \pm 1.5$	$23.5 \pm 0.6$
2,3- Diclorobenzonitrilo	1.1	$82.4 \pm 0.5$	$181.5 \pm 1.7$	$28.3 \pm 0.7$
2,4- Diclorobenzonitrilo	1.6	$84.2 \pm 0.5$	$190.7 \pm 1.8$	$27.3 \pm 0.7$
2,5- Diclorobenzonitrilo	0.26	$87.3 \pm 0.5$	$185.7 \pm 1.7$	$31.9 \pm 0.7$
2,6- Diclorobenzonitrilo	0.14	$85.8 \pm 0.4$	$175.3 \pm 1.3$	$33.5 \pm 0.6$
3,4- Diclorobenzonitrilo	1.2	$83.3 \pm 0.4$	$185.2 \pm 1.4$	$28.1 \pm 0.6$
3,5- Diclorobenzonitrilo	2.9	$75.7 \pm 0.4$	$167.1 \pm 1.4$	$25.9 \pm 0.6$

#### 4.6.1.3. Compostos orgânicos bromados

A elevada volatilidade dos três isómeros bromados do benzonitrilo impôs que o estudo das pressões de vapor, a diferentes temperaturas, fosse realizado no equipamento de efusão de Knudsen de três células, estando reunidos os detalhes das experiências da efusão na tabela 4.9. Os parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron,  $\ln(p/\text{Pa}) = a - b \cdot (K/T)$ , obtida para os derivados bromados estudados neste trabalho estão reunidos na tabela 4.10.

**Tabela 4.9.** Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen dos isómeros bromados do benzonitrilo.

$T / \text{K}$	$t/\text{s}$	$p / \text{Pa}$			$10^2 \cdot \Delta \ln(p/\text{Pa})$		
		Pequeno	Medio	Grande	Pequeno	Médio	Grande
<i>2-Bromobenzonitrilo</i>							
272.12	21699	0.104	0.103	0.102	-0.1	-5.3	-4.4
274.37	18145	0.144	0.139	0.137	-0.6	0.7	-0.4
276.16	17676	0.181	0.176	0.172	3.3	3.8	1.0
278.18	14334	0.236	0.225	0.225	3.8	4.2	1.0
280.22	12902	0.302	0.292	0.296	-2.8	-1.6	-2.8
282.18	12774	0.386	0.372	0.373	1.3	1.0	-0.2
284.26	12599	0.515	0.493	0.490	1.6	-0.5	-1.1
286.08	11392	0.604	0.585	0.584	1.8	0.8	1.2
288.30	7561	0.786	0.777	0.768	0.2	-0.7	-1.8
290.15	7297	1.02	0.993	1.02	0.9	-0.6	-1.3

.../...

<i>3-Bromobenzonitrilo</i>							
268.27	22001	0.177	0.172	0.176	3.9	0.9	2.8
270.10	18559	0.218	0.213	0.210	0.6	-1.5	-2.9
271.88	15145	0.276	0.275	0.268	1.5	1.1	-1.8
274.44	13728	0.363	0.374	0.364	-3.5	-0.6	-3.5
276.09	12875	0.462	0.466	0.453	-0.1	0.9	-2.0
278.14	11789	0.602	0.598	0.588	1.4	0.7	-1.1
280.17	11329	0.769	0.77	0.739	1.2	1.4	-2.7
282.17	7872	0.963	0.961	0.968	-0.1	-0.3	0.5
284.27	9949	1.266	1.248	1.223	2.7	1.3	-0.7
<i>4-Bromobenzonitrilo</i>							
278.20	22056	---	0.0942	0.0951	---	-5.3	-4.4
280.17	19755	0.126	0.128	0.126	-0.6	0.7	-0.4
282.18	16680	0.168	0.169	0.164	3.3	3.8	1.0
284.24	16354	0.218	0.219	0.212	3.8	4.2	1.0
286.17	11419	0.256	0.259	0.256	-2.8	-1.6	-2.8
288.18	8104	0.339	0.338	0.334	1.3	1.0	-0.2
290.14	13416	0.427	0.418	0.416	1.6	-0.5	-1.1
292.16	10824	0.839	0.829	0.820	1.8	0.8	1.2
294.24	11916	0.672	0.666	0.659	0.2	-0.7	-1.8
296.17	10262	0.839	0.829	0.820	0.9	-0.6	-1.3
298.16	10539	1.04	1.05	0.997	0.4	1.1	-4.1

**Tabela 4.10.** Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron,  $\ln(p/\text{Pa}) = a - b \cdot (K/T)$  para os isómeros bromados do benzonitrilo.

Orifícios	<i>a</i>	<i>b</i>	$\langle T \rangle$ K	$p(\langle T \rangle)$ Pa	$\Delta_{\text{cr}}^g H_m^o(\langle T \rangle)$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^g S_m(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
<i>2-Bromobenzonitrilo</i>						
Pequeno	33.96 ± 0.34	9853 ± 96			81.9 ± 0.8	
Médio	33.87 ± 0.24	9835 ± 66			81.8 ± 0.5	
Grande	34.23 ± 0.36	9938 ± 100			82.6 ± 0.7	
<b>Resultados globais</b>	<b>34.02 ± 0.22</b>	<b>9875 ± 62</b>	<b>281.20</b>	<b>0.334</b>	<b>82.1 ± 0.5</b>	<b>292.0 ± 1.8</b>
<i>3-Bromobenzonitrilo</i>						
Pequeno	33.28 ± 0.40	9399 ± 109			78.1 ± 0.9	
Médio	33.50 ± 0.18	9462 ± 50			78.7 ± 0.4	
Grande	33.24 ± 0.37	9394 ± 102			78.1 ± 0.8	
<b>Resultados globais</b>	<b>33.34 ± 0.20</b>	<b>9418 ± 55</b>	<b>276.17</b>	<b>0.467</b>	<b>78.3 ± 0.5</b>	<b>283.5 ± 1.8</b>

.../...						
<i>4-Bromobenzonitrilo</i>						
Pequeno	32.63 ± 0.32	9715 ± 92			80.8 ± 0.8	
Médio	32.82 ± 0.37	9773 ± 107			81.3 ± 0.9	
Grande	32.60 ± 0.28	9715 ± 81			80.8 ± 0.7	
<b>Resultados globais</b>	<b>32.71 ± 0.19</b>	<b>9743 ± 56</b>	<b>288.18</b>	<b>0.333</b>	<b>81.0 ± 0.5</b>	<b>281.1 ± 1.7</b>

Na tabela 4.11 encontram-se as entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^{\circ} = 0.1\text{MPa}$ ), a  $T = 298.15\text{ K}$ , dos compostos estudados, calculadas usando  $\Delta_{\text{cr}}^{\circ} C_{p,m}^{\circ} = -(16.8 \pm 11.3) \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Este valor foi calculado através da diferença das capacidades caloríficas molares padrão entre o estados gasoso e cristalino, através da expressão (4.42), utilizando os parâmetros de Dolmalski e Hearing <sup>[11]</sup> apresentados, anteriormente, na tabela 4.2.

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}, \text{cr/g}) = 4 \times [\text{C}_B-(\text{H})(\text{C}_B)_2]_{\text{cr/g}} + [\text{C}_B-(\text{Br})(\text{C}_B)_2]_{\text{cr/g}} + [\text{C}_B-(\text{CN})(\text{C}_B)_2]_{\text{cr/g}} \quad (4.42)$$

**Tabela 4.11.** Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^{\circ} = 0.1\text{ MPa}$ ) e pressões de vapor, a  $T = 298.15\text{ K}$ , dos compostos bromados.

Composto	$p(298.15\text{ K})$ Pa	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\circ} H_m^{\circ}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\circ} S_m^{\circ}}{\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\circ} G_m^{\circ}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
2- Bromobenzonitrilo	3.1	81.8 ± 0.5	188.1 ± 1.8	25.7 ± 0.7
3- Bromobenzonitrilo	7.2	77.9 ± 0.5	182.7 ± 1.8	23.4 ± 0.7
4- Bromobenzonitrilo	1.1	80.8 ± 0.5	175.7 ± 1.7	28.5 ± 0.7

#### 4.6.1.4. Compostos orgânicos iodados

O estudo das pressões de vapor dos três isómeros iodados do benzonitrilo foi realizado no equipamento de efusão de Knudsen de três células. Na tabela 4.12, encontram-se os detalhes das experiências de efusão para cada isómero e os respectivos parâmetros termodinâmicos para a temperatura média do intervalo de temperaturas estudado estão apresentados na tabela 4.13.

Na tabela 4.14 encontram-se as entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^{\circ} = 0.1\text{MPa}$ ), a  $T = 298.15\text{ K}$ , dos compostos estudados, calculadas

usando  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}} = -(56.0 \pm 11.3) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , calculado através da diferença das capacidades caloríficas molares padrão entre o estado gasoso e o estado cristalino, a partir da expressão (4.43). Os parâmetros de Dolmalski e Hearing<sup>[11]</sup> utilizados encontram-se na tabela 4.2.

$$C_{p,m}^{\text{o}} (\text{I-C}_6\text{H}_4\text{-CN, cr/g}) = 4 \times [\text{C}_B\text{-(H)(C}_B)_2]_{\text{cr/g}} + [\text{C}_B\text{-(I)(C}_B)_2]_{\text{cr/g}} + [\text{C}_B\text{-(CN)(C}_B)_2]_{\text{cr/g}} \quad (4.43)$$

**Tabela 4.12.** Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen dos isômeros iodados do benzonitrilo.

T / K	t/s	p / Pa			$10^2 \cdot \Delta \ln(p/\text{Pa})$		
		Pequeno	Medio	Grande	Pequeno	Médio	Grande
2-Iodobenzonitrilo							
283.19	20704	0.104	0.103	0.101	3.4	2.5	1.0
285.15	17162	0.129	0.128	0.125	0.8	-0.5	-2.6
287.17	18709	0.168	0.160	0.159	2.4	-2.5	-3.0
288.91	14063	0.205	0.199	0.199	0.8	-2.2	-2.1
291.13	13281	0.268	0.263	0.257	-2.8	-0.7	1.4
293.15	9877	0.346	0.336	0.341	3.0	0.1	1.6
295.15	13179	0.427	0.419	0.414	0.8	-1.2	-2.4
297.15	13070	0.547	0.521	0.521	2.7	-2.1	-2.2
299.12	8431	0.671	0.651	0.660	0.8	-2.3	-0.8
301.15	10240	0.864	0.857	0.861	3.5	2.6	3.1
303.17	8823	1.03	1.03	1.03	-0.9	-1.3	-1.1
3-Iodobenzonitrilo							
276.18	21089	0.0988	0.100	0.0993	2.1	3.4	2.6
278.16	16060	0.125	0.122	0.123	-0.1	-2.7	-2.0
280.26	17137	0.163	0.161	0.160	0.0	-1.6	-2.4
282.15	13634	0.207	0.204	0.206	-0.3	-1.6	-0.9
284.15	14206	0.269	0.269	0.269	1.3	1.1	1.1
286.17	11590	0.336	0.340	0.339	-1.1	0.1	-0.4
288.17	10843	0.441	0.437	0.432	1.9	1.0	-0.2
290.14	9346	0.540	0.539	0.537	-1.1	-1.4	-1.7
292.13	9106	0.699	0.690	0.686	1.3	0.0	-0.5
294.21	10136	0.882	0.869	0.876	0.4	-1.0	-0.3
296.14	12758	1.10	1.11	1.11	0.5	1.2	1.3
4-Iodobenzonitrilo							
294.17	21217	0.111	0.109	0.110	0.1	-1.6	-0.6
296.20	20229	0.141	0.141	0.143	-0.2	-0.4	1.2
298.18	19481	0.182	0.182	0.182	1.5	1.3	1.2
300.18	15144	0.223	0.226	0.228	-1.7	-0.4	0.2
302.26	12488	0.294	0.294	0.296	1.6	1.4	2.2
304.29	11693	0.368	0.353	0.365	0.7	-3.6	-0.1
306.28	11128	0.444	0.452	0.454	-3.0	-1.3	-0.7

.../...							
4-Iodobenzonitrilo – Continuação							
308.20	11336	0.565	0.562	0.563	-0.5	-1.0	-0.8
310.15	12532	0.701	0.715	0.717	-0.4	1.5	1.8
312.16	10918	0.882	0.889	0.889	0.7	1.5	1.5
314.05	10466	1.08	1.06	1.06	0.3	-0.9	-1.2

**Tabela 4.13.** Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron,  $\ln(p/\text{Pa}) = a - b \cdot (K/T)$  para os isómeros bromados do benzonitrilo.

Orifícios	$A$	$b$	$\frac{\langle T \rangle}{\text{K}}$	$\frac{p(\langle T \rangle)}{\text{Pa}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(\langle T \rangle)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
2-Iodobenzonitrilo						
Pequeno	$33.13 \pm 0.29$	$10027 \pm 84$			$83.4 \pm 0.7$	
Médio	$33.13 \pm 0.26$	$10034 \pm 77$			$83.4 \pm 0.6$	
Grande	$33.42 \pm 0.30$	$10118 \pm 87$			$84.1 \pm 0.7$	
<b>Resultados globais</b>	<b><math>33.22 \pm 0.17</math></b>	<b><math>10060 \pm 51</math></b>	<b>293.13</b>	<b>0.333</b>	<b><math>83.6 \pm 0.5</math></b>	<b><math>285.2 \pm 1.4</math></b>
3-Iodobenzonitrilo						
Pequeno	$33.61 \pm 0.16$	$9925 \pm 46$			$82.5 \pm 0.4$	
Médio	$33.65 \pm 0.25$	$9940 \pm 72$			$82.6 \pm 0.6$	
Grande	$33.67 \pm 0.22$	$9946 \pm 62$			$82.7 \pm 0.5$	
<b>Resultados globais</b>	<b><math>33.64 \pm 0.12</math></b>	<b><math>9937 \pm 34</math></b>	<b>286.17</b>	<b>0.338</b>	<b><math>82.6 \pm 0.3</math></b>	<b><math>288.6 \pm 1.0</math></b>
4-Iodobenzonitrilo						
Pequeno	$33.62 \pm 0.21$	$10537 \pm 62$			$87.6 \pm 0.5$	
Médio	$33.78 \pm 0.25$	$10586 \pm 75$			$88.0 \pm 0.6$	
Grande	$33.61 \pm 0.18$	$10533 \pm 55$			$87.6 \pm 0.5$	
<b>Resultados globais</b>	<b><math>33.67 \pm 0.12</math></b>	<b><math>10552 \pm 36</math></b>	<b>304.19</b>	<b>0.361</b>	<b><math>87.7 \pm 0.3</math></b>	<b><math>288.3 \pm 1.0</math></b>

**Tabela 4.14.** Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ ) e pressões de vapor, a  $T = 298.15 \text{ K}$  dos compostos iodados

Composto	$p(298.15 \text{ K})$ Pa	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2- Iodobenzonitrilo	0.6	$83.3 \pm 0.4$	$179.4 \pm 1.4$	$29.8 \pm 0.6$
3- Iodobenzonitrilo	1.3	$81.9 \pm 0.3$	$181.6 \pm 1.0$	$27.8 \pm 0.4$
4- Iodobenzonitrilo	0.2	$88.0 \pm 0.3$	$185.2 \pm 1.0$	$32.8 \pm 0.4$

## 4.6.2. Compostos não halogenados

### 4.6.2.1. Isómeros do dinitrobenzonitrilo

As pressões de vapor obtidas a diferentes temperaturas dos quatro isómeros do dinitrobenzonitrilo foram determinadas recorrendo ao aparelho de efusão de Knudsen de nove células. Na tabela 4.15, são apresentados os detalhes de cada experiência de efusão e, na tabela 4.16, os respetivos parâmetros termodinâmicos de sublimação à temperatura média do intervalo de temperaturas usado.

**Tabela 4.15.** Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen dos isómeros do dinitrobenzonitrilo.

$T / \text{K}$	$t / \text{s}$	$p / \text{Pa}$			$10^2 \cdot \Delta \ln(p / \text{Pa})$		
		Pequeno	Medio	Grande	Pequeno	Médio	Grande
<i>2,4-Dinitrobenzonitrilo</i>							
343.10	20680	0.0795	0.0793	0.0832	-1.8	-1.8	0.7
345.10	20680	0.0961	0.0959	0.1022	-0.8	-0.2	1.7
347.15	20680	0.122	0.125	0.124	-0.1	0.6	1.1
349.14	18977	0.159	0.161	0.163	0.3	0.7	0.4
353.27	21292	0.250	0.253	0.250	1.1	0.7	0.3
355.10	11105	0.315	0.311	0.308	0.4	1.3	-0.1
357.12	9870	0.385	0.394	0.380	1.5	0.8	-0.7
359.16	9870	0.492	0.483	0.464	-1.2	-0.1	-0.5
361.14	9870	0.565	0.580	0.574	0.1	0.9	-1.7
<i>2,6-Dinitrobenzonitrilo</i>							
365.12	22067	0.0992	0.100	0.0996	-0.1	1.0	0.3
367.15	22067	0.127	0.127	0.124	2.2	2.2	0.0
369.15	22067	0.148	0.151	0.148	-3.4	-1.6	-4.0
371.13	18598	0.193	0.196	0.191	1.7	3.5	0.7
373.14	18598	0.236	0.243	0.235	0.8	3.6	0.2

.../...

*2,6-Dinitrobenzonitrilo - Continuação*

375.13	18598	0.276	0.282	0.279	-4.3	-2.2	-3.1
377.14	16070	0.360	0.361	0.351	1.5	1.9	-1.0
379.15	16070	0.442	0.439	0.427	1.7	1.0	-1.8
381.13	16070	0.513	0.526	0.506	-3.5	-1.1	-4.9
383.18	11267	0.656	0.668	0.663	0.6	2.5	1.7
385.13	11267	0.798	0.820	0.796	1.0	3.7	0.7
387.13	11267	0.928	0.979	0.962	-3.5	1.9	0.2

*3,4-Dinitrobenzonitrilo*

333.10	22165	0.0826	0.0847	0.0795	3.4	5.8	-0.5
335.13	22165	0.103	0.105	0.101	2.4	4.1	-0.2
337.16	22165	0.124	0.125	0.123	-2.1	-1.8	-3.1
339.10	18462	0.160	0.160	0.157	0.9	1.4	-0.6
341.13	18462	0.198	0.201	0.194	0.0	1.2	-2.3
343.16	18462	0.231	0.241	0.232	-6.8	-2.6	-6.4
345.11	14632	0.301	0.308	0.303	-1.6	0.8	-1.0
347.14	14632	0.381	0.376	0.370	0.1	-1.2	-2.9
349.11	10057	0.466	0.482	0.476	-0.5	2.8	1.6
351.13	10057	0.580	0.594	0.587	0.1	2.4	1.2
353.11	10300	0.712	0.722	0.717	0.1	1.5	0.7
355.13	10300	0.863	0.865	0.872	-1.4	-1.1	-0.4
357.15	10300	1.09	1.11	1.09	1.5	3.3	1.4

*3,5-Dinitrobenzonitrilo*

339.13	23495	0.106	0.103	0.100	5.0	2.4	-0.7
341.22	23495	0.130	0.127	0.122	3.4	0.9	-2.8
343.17	23495	0.157	0.149	0.150	1.3	-3.9	-3.2
345.13	18242	0.190	0.190	0.233	-0.1	0	-1.5
347.20	18242	0.237	0.297	0.187	1.0	-0.9	-0.9
349.16	18242	0.291	0.233	0.278	1.2	3.3	-3.2
351.12	13946	0.349	0.349	0.340	-0.3	-0.2	-2.9
353.18	13946	0.431	0.437	0.419	0.3	1.8	-2.4
355.16	13946	0.527	0.515	0.501	0.8	-1.3	-4.1
357.12	11391	0.637	0.638	0.622	0.7	0.9	-1.6
359.18	11391	0.784	0.801	0.768	1.8	3.9	-0.3
361.15	11391	0.952	0.933	0.922	2.3	0.3	-0.9

**Tabela 4.16.** Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron,  $\ln(p/\text{Pa}) = a - b \cdot (K/T)$  para os isômeros do dinitrobenzonitrilo

Orifícios	$a$	$b$	$\langle T \rangle$ K	$p(\langle T \rangle)$ Pa	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}(\langle T \rangle)$ kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$ J · K <sup>-1</sup> · mol <sup>-1</sup>
<i>2,4-Dinitrobenzonitrilo</i>						
Pequeno	37.71 ± 0.45	13816 ± 161			114.9 ± 1.3	
Médio	37.91 ± 0.32	13880 ± 115			115.4 ± 1.0	
Grande	36.42 ± 0.32	13353 ± 112			111.0 ± 0.9	
<b>Resultados globais</b>	<b>37.25 ± 0.21</b>	<b>13650 ± 75</b>	<b>353.79</b>	<b>0.264</b>	<b>113.5 ± 0.6</b>	<b>320.8 ± 1.7</b>
<i>2,6-Dinitrobenzonitrilo</i>						
Pequeno	37.31 ± 0.48	14466 ± 181			120.3 ± 1.5	
Médio	37.78 ± 0.40	14635 ± 151			121.7 ± 1.3	
Grande	37.80 ± 0.40	14659 ± 151			121.9 ± 1.3	
<b>Resultados globais</b>	<b>37.60 ± 0.22</b>	<b>14571 ± 82</b>	<b>376.14</b>	<b>0.320</b>	<b>121.2 ± 0.7</b>	<b>322.2 ± 1.9</b>
<i>3,4-Dinitrobenzonitrilo</i>						
Pequeno	35.88 ± 0.33	12793 ± 113			106.4 ± 0.9	
Médio	35.86 ± 0.32	12783 ± 112			106.3 ± 0.9	
Grande	36.46 ± 0.27	12993 ± 95			108.0 ± 0.8	
<b>Resultados globais</b>	<b>36.07 ± 0.19</b>	<b>12857 ± 65</b>	<b>345.13</b>	<b>0.306</b>	<b>106.9 ± 0.5</b>	<b>309.7 ± 1.4</b>
<i>3,5-Dinitrobenzonitrilo</i>						
Pequeno	33.87 ± 0.21	12257 ± 75			101.9 ± 0.6	
Médio	34.38 ± 0.32	12438 ± 112			103.4 ± 0.9	
Grande	34.22 ± 0.18	12391 ± 65			103.0 ± 0.5	
<b>Resultados globais</b>	<b>34.16 ± 0.19</b>	<b>12362 ± 67</b>	<b>350.16</b>	<b>0.319</b>	<b>102.8 ± 0.6</b>	<b>293.6 ± 1.7</b>

Na tabela 4.17 estão reunidos os valores de  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\text{o}}$  utilizados no cálculo das entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^{\circ} = 0.1 \text{ MPa}$ ), a  $T = 298.15 \text{ K}$ , apresentados na tabela 4.18.

As capacidades caloríficas molares padrão, no estado gasoso, apresentadas na tabela 4.17, foram estimadas computacionalmente, utilizando a geometria otimizada e as respectivas frequências calculadas com o nível de teoria MP2/6-31+G(d,p). As capacidades caloríficas molares padrão, no estado cristalino, foram calculadas através da equação (4.44),



utilizando os parâmetros de Dolmalski e Hearing<sup>[11]</sup> apresentados, anteriormente, na tabela 4.2. Nessa expressão,  $a = 1$  e  $b = 0$  para o isómero 3,4-dinitrobenzonitrilo; e  $a = 0$  e  $b = 1$  para os isómeros 2,4-, 2,6- e 3,5-dinitrobenzonitrilo;

$$C_{p,m}^o((NO_2)_2-C_6H_3-CN)_{cr} = 3 \times [C_B-(H)(C_B)_2]_{cr} + 2 \times [C_B-(NO_2)(C_B)_2]_{cr} + [C_B-(CN)(C_B)_2]_{cr} + a \times [o-(NO_2) \cdots (NO_2)]_{cr} + b \times [m-(NO_2) \cdots (NO_2)]_{cr} \quad (4.44)$$

**Tabela 4.17.** Capacidades caloríficas molares padrão, no estado gasoso, estimadas computacionalmente, e respetiva variação das capacidades caloríficas molares de sublimação padrão para os isómeros do dinitrobenzonitrilo.

Composto	$\frac{C_{p,m}^o(g)}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^g C_{p,m}^o}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$
2,4-Dinitrobenzonitrilo	191.7	- 10.1
2,6-Dinitrobenzonitrilo	192.5	- 9.3
3,4-Dinitrobenzonitrilo	191.4	- 8.3
3,5-Dinitrobenzonitrilo	181.9	- 19.9

**Tabela 4.18.** Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^o = 0.1$  MPa) e pressões de vapor, a  $T = 298.15$  K, dos isómeros do dinitrobenzonitrilo.

Composto	$\frac{p(298.15 K)}{Pa}$	$\frac{\Delta_{cr}^g H_m^o}{kJ \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^g S_m^o}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^g G_m^o}{kJ \cdot mol^{-1}}$
2,4-Dinitrobenzonitrilo	$1.89 \times 10^{-4}$	$114.1 \pm 0.6$	$215.7 \pm 1.7$	$49.8 \pm 0.8$
2,6-Dinitrobenzonitrilo	$1.26 \times 10^{-5}$	$121.9 \pm 0.7$	$219.2 \pm 1.9$	$56.5 \pm 0.9$
3,4-Dinitrobenzonitrilo	$8.39 \times 10^{-4}$	$107.3 \pm 0.5$	$205.3 \pm 1.4$	$46.1 \pm 0.7$
3,5-Dinitrobenzonitrilo	$6.58 \times 10^{-4}$	$103.3 \pm 0.6$	$189.8 \pm 1.7$	$46.7 \pm 0.8$

#### 4.6.2.2. Isómeros do diidroxibenzonitrilo

A tabela 4.19 apresenta os detalhes das experiências de efusão para os isómeros 3,4- e 3,5-diidroxibenzonitrilo realizadas no equipamento de efusão de Knudsen de nove células, e, na tabela 4.20, encontram-se os respetivos parâmetros termodinâmicos de sublimação à temperatura média do intervalo de temperaturas usado.

**Tabela 4.19.** Resultados experimentais do método de efusão de Knudsen dos isómeros do diidroxibenzonitrilo.

$T / K$	$t/s$	$p / Pa$			$10^2 \cdot \Delta \ln(p/Pa)$		
		Pequeno	Medio	Grande	Pequeno	Médio	Grande
<i>3,4-Diidroxibenzonitrilo</i>							
357.12	22414	0.102	0.103	0.100	0.1	1.0	1.0
359.18	22414	0.125	0.129	0.128	-2.0	1.6	1.6
361.16	22414	0.157	0.154	0.150	0.0	-1.8	-1.8
363.19	19383	0.200	0.203	0.190	3.1	4.7	-1.8
365.12	16744	0.238	0.237	0.230	0.6	0.1	-2.7
367.19	16744	0.297	0.301	0.282	1.7	2.8	-3.7
369.16	16744	0.359	0.350	0.341	0.5	-2	-4.5
371.19	14993	0.437	0.439	0.419	-0.1	0.2	-4.3
373.15	19383	0.545	0.536	0.517	2.5	0.9	-4.5
375.13	11103	0.664	0.655	0.635	3.0	1.5	-1.5
377.19	11103	0.805	0.820	0.776	2.2	4.0	-1.5
379.15	11103	0.975	0.946	0.926	2.6	-0.5	-2.7
<i>3,5-Diidroxibenzonitrilo</i>							
371.13	20854	0.0874	0.0906	0.0844	-0.1	3.6	-3.5
373.10	20854	0.110	0.113	0.107	2.4	5.1	-0.2
375.10	18293	0.132	0.129	0.128	0.2	-1.9	-2.8
377.13	18293	0.161	0.160	0.157	-0.1	-0.8	-2.5
379.16	18293	0.186	0.192	0.188	-5.7	-2.6	-5.0
381.11	17161	0.250	0.247	0.239	4.4	3.2	-0.3
383.12	17161	0.304	0.306	0.294	4.1	5.0	0.8
385.15	17161	0.351	0.357	0.347	-1.1	0.8	-2.1
387.12	14784	0.426	0.432	0.425	-0.3	-0.3	-0.8
389.14	14784	0.537	0.540	0.512	3.6	3.6	-1.3
391.15	14784	0.611	0.628	0.597	-2.4	-2.4	-4.6
393.13	11710	0.760	0.770	0.747	1.2	2.4	-0.6
395.14	11710	0.936	0.948	0.905	3.4	4.8	0.1
397.15	11710	1.06	1.09	1.03	-2.4	0.1	-5.0

**Tabela 4.20.** Parâmetros da equação de Clausius-Clapeyron,  $\ln(p/\text{Pa}) = a - b \cdot (K/T)$ , para os isômeros do diidroxibenzonitrilo

Orifícios	$a$	$b$	$\langle T \rangle$ K	$p(\langle T \rangle)$ Pa	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(\langle T \rangle)$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}(\langle T \rangle, p(\langle T \rangle))$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
<i>3,4-Diidroxibenzonitrilo</i>						
Pequeno	36.65 ± 0.20	13906 ± 72			115.6 ± 0.6	
Médio	36.18 ± 0.34	13733 ± 123			114.2 ± 1.0	
Grande	35.55 ± 0.27	13514 ± 99			112.4 ± 0.8	
<b>Resultados globais</b>	<b>36.13 ± 0.22</b>	<b>13717 ± 80</b>	<b>368.16</b>	<b>0.324</b>	<b>114.0 ± 0.7</b>	<b>309.6 ± 1.9</b>
<i>3,5-Diidroxibenzonitrilo</i>						
Pequeno	36.01 ± 0.38	14266 ± 141			118.6 ± 1.2	
Médio	36.00 ± 0.37	14258 ± 143			118.5 ± 1.2	
Grande	36.00 ± 0.26	14272 ± 100			118.7 ± 0.8	
<b>Resultados globais</b>	<b>36.00 ± 0.22</b>	<b>14266 ± 84</b>	<b>384.13</b>	<b>0.320</b>	<b>118.6 ± 0.7</b>	<b>308.7 ± 1.8</b>

Na tabela 4.21 encontram-se as entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^{\circ} = 0.1\text{MPa}$ ), a  $T = 298.15\text{ K}$ , dos derivados do diidroxibenzonitrilo estudados, calculadas usando  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} C_{p,m}^{\circ} = -(34.3 \pm 11.3)\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ , calculado através da diferença das capacidades caloríficas molares padrão entre os estados gasoso e cristalino, a partir da expressão (4.45). Os parâmetros de Dolmalski e Hearing <sup>[11]</sup> utilizados encontram-se na tabela 4.2.

$$C_{p,m}^{\circ}((\text{OH})_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-CN})_{\text{cr/g}} = 3\times[\text{C}_B\text{-(H)(C}_B)_2]_{\text{cr/g}} + 2\times[\text{O-(H)(C}_B)]_{\text{cr/g}} + [\text{C}_B\text{-(CN)(C}_B)_2]_{\text{cr/g}} \quad (4.45)$$

**Tabela 4.21.** Entalpias, entropias e energias de Gibbs molares de sublimação padrão ( $p^{\circ} = 0.1\text{ MPa}$ ) e pressões de vapor, a  $T = 298.15\text{ K}$ , dos isômeros do diidroxibenzonitrilo

Composto	$p(298.15\text{ K})$ Pa	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\circ}$ J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} G_{\text{m}}^{\circ}$ kJ·mol <sup>-1</sup>
3,4-Diidroxibenzonitrilo	$4.59 \times 10^{-5}$	$116.4 \pm 0.7$	$211.7 \pm 1.9$	$53.3 \pm 0.9$
3,5-Diidroxibenzonitrilo	$6.37 \times 10^{-6}$	$121.5 \pm 0.7$	$212.2 \pm 1.8$	$58.2 \pm 0.9$

## Referências

- [1] C.G. Kruif, C.H.D. Van Ginkel, , *J. Phys. E* **1973**, 6, 764-76, , citado na referência [8].
- [2] K.O. Murdmaa, V.V. Serpinskii, *Russian Chemical Bulletin* **1971**, 20, 1769-1773, citado na referência [8].
- [3] M. Knudsen, *Ann. Physik.* **1909**, 333, 999-1016, citado na referência [29].
- [4] M. Knudsen, *Ann. Physik.* **1909**, 336, 205-229 citado na referência [29].
- [5] M.J.S. Monte, *Métodos de determinação de entalpias de vaporização e de sublimação*, Monografia Científica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, **1981**.
- [6] J.D. Cox, G. Pilcher, *Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds*, Academic Press, London, **1970**, (Capítulo 2).
- [7] A.F.O.M. Santos, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, **2007**.
- [8] M.J.S. Monte, *Dissertação de Doutoramento*, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, **1990**.
- [9] P.M. Burkinshaw, C.T. Mortimer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, 75-77.
- [10] S.W. Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, H.R. Haugen, H.E. O'Neal, A.S. Rodgers, R. Shaw, R. Walsh, *Chem. Rev.* **1969**, 69, 279-324.
- [11] E.S. Domalski, E.D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, 22, 805-1159.
- [12] J. S. Chickos, S. Hosseini, D. G.Hesse, J. F. Liebman, *Struct. Chem.* **1993**, 4, 271-278.
- [13] P. Jiménez, M.V. Roux, J.Z. Dávalos, M. Temprado, *Thermoch. Acta* **2002**, 394, 25-29.
- [14] M.L.C.C.H. Ferrão, G. Pilcher, *J. Chem. Thermodyn.* **1987**, 19, 543-548.
- [15] M. Knudsen, *Ann.Phys.* **1909**, 29 179-193, citado na referência [8].
- [16] Dushman, S. In *Scientific Foundations of Vacuum Technique*, editor: J.M. Lafferty, Wiley, New York, 2ª edição, **1962**.
- [17] P. Clausius, *Ann. Phys.* **1932**, 12, 961, citado na referência [8].
- [18] W.C. DeMarcus, E.H. Hopper, *J. Chem. Phys.* **1955**, 23, 1344.
- [19] W. L. Winterbottom, J.P. Hirth, *J. Chem. Phys.* **1962**, 37, 784-793.
- [20] P. Atkins, J. de Paula, *Physical Chemistry*, Oxford University Press, New York, 7ª edição, **2002**.
- [21] C. I. Whitman, *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 161-165, citado na referência [8].
- [22] K. Motzfeldt, *J. Phys. Chem.* **1955**, 59, 139-165, , citado na referência [8].
- [23] I. Langmuir, *Phys. Rev.* **1916**, 8, 149-176.
- [24] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221-2295.
- [25] M. Volmer, I. Estermann, *Z. Physik.* **1921**, 7, 13, citado na referência [8].
- [26] A.C. Egerton, *Phil. Mag.* **1917**, 33, 33, citado na referência [8].
- [27] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte *Thermochim. Acta*, **1990**, 171, 169-183.
- [28] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte, L.M.N.B.F. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* **2006**, 38, 778-787.

# **MICROCALORIMETRIA CALVET DE ALTAS TEMPERATURAS**



**CAPÍTULO 5**



## 5. Microcalorimetria Calvet de altas temperaturas

Neste capítulo são referidos os fundamentos teóricos da microcalorimetria Calvet de altas temperaturas, método usado neste trabalho para a medição das entalpias de sublimação e vaporização dos derivados fluorados do benzonitrilo. O sistema calorimétrico utilizado é descrito e os resultados obtidos são apresentados.

### 5.1. Métodos diretos de determinação da entalpia molar de transição de fase

Os métodos diretos de determinação da entalpia de transição de fase determinam diretamente o calor associados às transições de fase da amostra do composto a estudar. De acordo com o resumo apresentado na tabela 5.1, distinguem-se dois grupos de técnicas calorimétricas, classificadas de acordo com o modo de operação: os métodos adiabáticos e os métodos diferenciais.

**Tabela 5.1.** Métodos diretos experimentais para determinação da entalpia de transição de fase <sup>[1]</sup>.

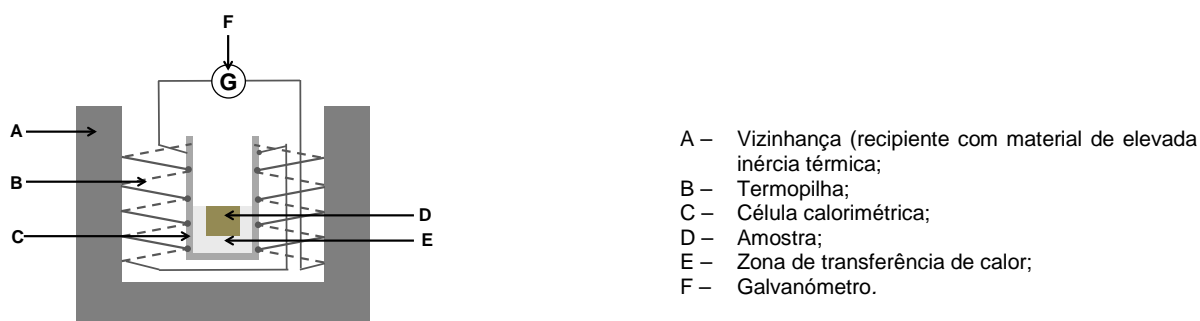
Métodos calorimétricos			
Adiabáticos		Diferenciais	
Calorímetro de Wadsö	Calorímetros de Morawetz e Sunner	Microcalorimetria Calvet	Calorimetria diferencial de varrimento (DSC)

Os calorímetros de Wadsö e de Morawetz e Sunner operam no modo adiabático, tendo a vantagem de poderem operar isotermicamente a 298 K. Neste tipo de calorímetros existe uma compensação de calor, por dissipação através de uma resistência elétrica.

As duas técnicas diferenciais apresentadas na tabela 5.1 foram utilizadas neste trabalho, sendo a microcalorimetria Calvet descrita neste capítulo. A facilidade de operação e a rapidez são as principais vantagens dos métodos diretos comparativamente aos métodos indiretos.

## 5.2. Microcalorimetria Calvet de altas temperaturas

Em 1923, Albert Tian <sup>[2]</sup> construiu um microcalorímetro de compensação de calor (figura 5.1) formado por uma única célula calorimétrica (C), que se encontrava inserida num recipiente (A) constituído por um material com uma elevada inércia térmica, mantido a uma temperatura constante. O calor envolvido na transformação da amostra (D), no interior da célula (E), é avaliado pela diferença de temperatura entre a célula e o material do recipiente (A). A diferença de temperatura é medida por intermédio de uma termopilha (B), situada entre a célula calorimétrica (C) e o recipiente (A), que converte a diferença de temperaturas em corrente elétrica, sendo esta lida por um galvanómetro (F).



**Figura 5.1.** Representação do calorímetro Calvet <sup>[3]</sup>.

No entanto, as flutuações térmicas provocadas pelo fraco isolamento da vizinhança (A) refletiam-se no sinal medido no galvanómetro (F). Em 1948, Edouard Calvet <sup>[4,5]</sup> modificou o calorímetro proposto por Tian, transformando-o num microcalorímetro diferencial, cujo princípio de funcionamento ainda é aplicado em grande parte dos atuais microcalorímetros diferenciais, podendo operar em modo estático ou de varrimento.

O microcalorímetro Calvet é constituído por duas células calorimétricas, idênticas à do calorímetro de Tian, inseridas num bloco isotérmico, com uma elevada capacidade calorífica, minimizando os efeitos térmicos devido às flutuações da temperatura da vizinhança. Calvet introduziu um maior número de termopares, dispondo-os em torno da célula calorimétrica de uma forma mais regular, otimizando a sensibilidade de resposta e a fiabilidade de funcionamento do calorímetro. Ao contrário do sistema calorimétrico de Tian, o novo equipamento possuía um sistema de aquecimento e arrefecimento, permitindo operar num intervalo de temperatura mais abrangente (243K a 373K).

Atualmente, este tipo de calorimetria é dividido em dois grupos: os sistemas de altas temperaturas, aplicado a processos térmicos lentos, transições de fase e determinação de capacidades caloríficas, e os sistemas de baixas temperaturas, no estudo de processos biológicos.



### 5.2.1. Calorímetro de fluxo de calor

O microcalorímetro de Calvet é do tipo de fluxo de calor, sendo este trocado entre a célula calorimétrica e a vizinhança através do fenómeno de condução.

A célula do calorímetro Calvet onde ocorre o processo em estudo designa-se de célula de experiência (célula 1), enquanto a outra célula corresponde à célula de referência (célula 2). Ambas as células são colocadas numa posição simétrica no interior do bloco metálico termostatzado, de grandes dimensões e elevada capacidade calorífica. A capacidade calorífica da vizinhança deve ser muito superior à da célula calorimétrica para que o calor envolvido no processo que ocorre no interior da célula possa ser rapidamente transferido de uma forma controlada e mensurável, sem uma oscilação da temperatura da vizinhança. O fluxo de calor entre as duas células calorimétricas e o bloco isotérmico é assegurado e medido por um número elevado de termopares ligados em série dispostos uniformemente em torno das células, formando uma termopilha, garantindo que a diferença de temperatura entre a célula da experiência e o bloco isotérmico é proporcional à diferença de potencial gerada nas junções dos termopares.

Assumindo que as células 1 e 2 se encontram às temperaturas  $T_1$  e  $T_2$ , respetivamente, sendo estas diferentes da temperatura do bloco metálico comum a ambas células,  $T_b$ , as diferenças de potencial de saída,  $V_1$  e  $V_2$ , podem ser descritas pelas expressões (5.1) e (5.2), onde  $k$  corresponde à constante de proporcionalidade, comum a ambas células, dado que estas são idênticas.

$$V_1 = k (T_1 - T_b) \quad (5.1)$$

$$V_2 = k (T_2 - T_b) \quad (5.2)$$

Como os termopares que rodeiam as duas células calorimétricas estão ligados em oposição, a diferença de potencial total,  $V$ , corresponde à diferença entre a diferença de potencial entre as células,  $V_1$  e  $V_2$ . Desta forma,  $V$  é independente da temperatura do bloco, como mostra a expressão (5.3), permitindo a proporcionalidade direta entre a diferença de potencial total e o fluxo de calor entre as células calorimétricas e o bloco metálico.

$$V = V_1 - V_2 = k (T_1 - T_2) \quad (5.3)$$

A temperatura da célula calorimétrica de referência estabelece a linha de base, sendo que a diferença de potencial é nula quando o sistema não é perturbado e diferente de zero quando está a decorrer um processo na célula calorimétrica de experiência. Assim, o

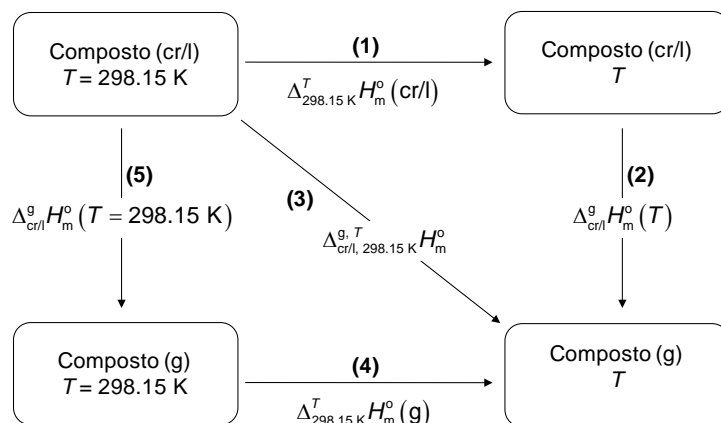
calor necessário para ocorrer a reação ou transição de fase na célula de amostra é diretamente proporcional à área obtidas através da representação gráfica da diferença de potencial em função do tempo.

A microcalorimetria Calvet é um método com uma sensibilidade elevada, podendo ser usado para determinar com precisão quantidades de energia muito pequenas associadas a transformações pouco energéticas e a processos lentos, com velocidade de fluxo de calor na ordem de  $0.004 \text{ J} \cdot \text{h}^{-1}$  [4].

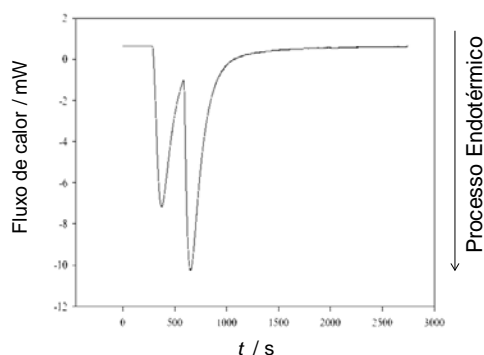
Em 1975, Skinner *et al.* [6] implementaram o uso de microcalorimetria de Calvet na medição de entalpias de sublimação de compostos organometálicos e, posteriormente, Ribeiro da Silva *et al.* [7] estenderam-no à determinação de entalpias de vaporização.

Numa experiência típica deste tipo de calorimetria, um pequeno tubo capilar de vidro, contendo uma pequena massa,  $m$ , de um composto a estudar, à temperatura ambiente ( $T \approx 298.15 \text{ K}$ ), é deixado cair na célula calorimétrica, à temperatura pré-definida  $T$ . Em simultâneo, um segundo tubo capilar vazio, com massa idêntica à do capilar da amostra, é lançado na célula calorimétrica de referência. Nesta primeira etapa, representada como (1), no esquema da figura 5.2, a quantidade de energia posta em jogo corresponde ao aquecimento da amostra à temperatura  $T$ , resultando no primeiro pico na figura 5.3.

Atingido o equilíbrio térmico, o sistema calorimétrico é evacuado, dando início ao processo de sublimação ou vaporização, representado como (2), no esquema da figura 5.2, refletindo-se no segundo pico do termograma representado na figura 5.3.



**Figura 5.2.** Ciclo termodinâmico representativo dos processos de uma experiência em microcalorimetria Calvet e respetivo cálculo de entalpias de sublimação ou vaporização padrão, a  $T = 298.15 \text{ K}$ .



**Figura 5.3.** Curva típica de uma experiência de sublimação/vaporização de um composto <sup>[8]</sup>.

É de referir que, ao contrário do método de efusão de Knudsen, as condições dos processos nesta técnica não ocorrem em perfeito equilíbrio, podendo comprometer a exatidão dos resultados experimentais. Estudos realizados por Skinner *et al.* <sup>[6]</sup> e por outros investigadores neste laboratório <sup>[9-12]</sup> mostraram que os valores obtidos por microcalorimetria de Calvet diferem no máximo 5%, em exatidão, dos resultados obtidos pelo método de efusão de Knudsen. A pureza e a estabilidade térmica da amostra também podem comprometer o sucesso das medições.

### 5.2.2. Calibração do microcalorímetro Calvet

O microcalorímetro Calvet utilizado na determinação das entalpias molares de sublimação e vaporização padrão de alguns compostos em estudo neste trabalho, um modelo comercial SETARAM HT1000D, foi calibrado e testado <sup>[8]</sup> nos laboratórios do Grupo de Energética Molecular, Coloides e Bio-interfaces – CIQ-UP. A calibração desta técnica envolve a) calibração da temperatura; b) ensaios em branco e c) calibração do sistema calorimétrico;

#### a) Calibração da temperatura

A calibração da temperatura do microcalorímetro Calvet foi realizada neste laboratório por outros investigadores <sup>[8]</sup> utilizando um mini sensor de temperatura Pt 100, classe A 1/10 (Labfacility). A relação obtida entre a temperatura real das células calorimétricas,  $T_{\text{real}} (^{\circ}\text{C})$ , e a respetiva temperatura indicada pelo controlador de temperatura Setaram G11,  $T_{\text{G11}} (^{\circ}\text{C})$ , é traduzida pela expressão (5.4).

$$T_{\text{real}} = 1.0054T_{\text{G11}} - 3.822 \quad (5.4)$$

b) Ensaio em branco

A diferença de massa entre os capilares da amostra e referência e a queda dos dois capilares nas células calorimétricas têm uma contribuição energética associada, refletindo-se na medição da velocidade do fluxo de calor. Ribeiro da Silva *et al.* [8] quantificaram esse efeito no fluxo de calor através de uma série de medições onde foram lançados pares de capilares vazios, denominado de ensaios em branco. O calor envolvido nesses ensaios,  $Q_{\text{corr}}$ , relaciona-se com a temperatura ambiente,  $T_{\text{amb.}}$ , próxima de 298.15 K, a temperatura do bloco metálico,  $T$ , e das massas dos capilares da amostra e de referência,  $m_{\text{am.}}$  e  $m_{\text{ref.}}$ , respetivamente, em mg, através da expressão (5.5).

$$Q_{\text{corr}} = -20.3902 + (-0.88204m_{\text{am.}} + 0.816818m_{\text{ref.}})(T - T_{\text{amb.}}) + 1.814894(T - T_{\text{amb.}}) \quad (5.5)$$

Desta forma, a quantidade de calor envolvido no processo de sublimação ou vaporização,  $Q_{\text{comp.}}$ , pode ser corrigido quanto à contribuição dos capilares de vidro removendo  $Q_{\text{corr}}$  à quantidade de calor obtida por integração do termograma do processo em estudo,  $Q$ :

$$Q_{\text{comp.}} = Q - Q_{\text{corr}} \quad (5.6)$$

c) Calibração do sistema calorimétrico

A área observada no termograma da figura 5.3 resulta do fluxo de calor de todas as contribuições energéticas ocorridas durante o período de experiências, incluindo a energia do processo de aquecimento da diferença de massa entre o capilar da amostra e o capilar de referência e da energia de aquecimento da amostra, descrita pelo processo (1) no ciclo da figura 5.3, e a energia de sublimação ou vaporização da amostra, traduzida pelo processo (2) no ciclo da figura 5.2..

A calibração do sistema calorimétrico Calvet permite avaliar a relação entre o calor envolvido num processo em estudo e a área observada no termograma através da determinação de uma constante de calibração,  $k(T)$ , específica para cada temperatura. Assim, como se trata de um processo a pressão constante, a quantidade de calor,  $Q$ , envolvida no processo em estudo, pode ser calculada de acordo com a expressão (5.7), onde  $\int V dt$  corresponde à área do termograma, corresponde à variação da entalpia associada ao processo.

$$Q = k \int V dt \quad (5.7)$$

Da mesma forma que a calorimetria de combustão, o microcalorímetro Calvet pode ser calibrado eletricamente ou através da sublimação ou vaporização de uma substância padrão, recomendada por Sabbah *et al.* <sup>[13]</sup>, cujo valor da entalpia molar de sublimação ou vaporização padrão, à temperatura  $T$ ,  $\Delta_{cr/l, 298.15K}^{g,T} H_m^o$  (cal, literatura), seja rigorosamente conhecido.

As condições experimentais e o procedimento da calibração devem ser semelhantes às condições praticadas na medição da entalpia de transição de fase do composto em estudo. Desta forma, após decorrer a transição de fase, a área do termograma indica a quantidade de calor envolvido nos processos que ocorreram na célula calorimetria,  $Q$ , que é posteriormente corrigida pela equação (5.6), da qual resulta o calor necessário à sublimação/vaporização da amostra do calibrante,  $Q_{cal}$ , à temperatura pré-definida no bloco metálico,  $T$ :

$$\Delta_{cr/l, 298.15K}^{g,T} H_m^o(\text{cal, exp}) = \frac{MM_{cal} \cdot Q_{cal}}{m_{cal}} \quad (5.8)$$

Na expressão (5.8),  $m_{cal}$  e  $MM_{cal}$  representam, respetivamente, a massa e massa molar do calibrante. A constante de calibração para a temperatura  $T$ ,  $k(T)$ , é determinada pela expressão (5.9).

$$k(T) = \frac{\Delta_{cr/l, 298.15K}^{g,T} H_m^o(\text{cal, literatura})}{\Delta_{cr/l, 298.15K}^{g,T} H_m^o(\text{cal, exp})} \quad (5.9)$$

### 5.2.3. Entalpia molar de transição de fase padrão

A variação da entalpia molar de vaporização ou sublimação padrão,  $\Delta_{cr/l, 298.15K}^{g,T} H_m^o$ , de um composto é determinada pelo processo (3) do esquema da figura 5.2, utilizando uma expressão idêntica à (5.8), a partir da quantidade de calor corrigida por (5.6) e pela constante de calibração determinada previamente para a temperatura  $T$ ,  $k(T)$ . Considera-se também que a entalpia molar de sublimação ou vaporização obtido é igual ao valor de entalpia molar de sublimação ou vaporização padrão, uma vez que o efeito da pressão sobre o valor de entalpia de vaporização ou sublimação obtido é menor do que a incerteza experimental associada, conforme foi explicado no capítulo 4, secção 4.3.1.

$$\Delta_{\text{cr/l}, 298.15\text{K}}^{\text{g}, T} H_{\text{m}}^{\circ} = \frac{MM_{\text{comp}} \cdot Q_{\text{comp}} \cdot k(T)}{m_{\text{comp}}} \quad (5.10)$$

A entalpia molar de sublimação ou vaporização padrão à temperatura de referência de 298.15K,  $\Delta_{\text{cr/l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(T = 298.15 \text{ K})$ , pode ser calculada a partir do mesmo valor à temperatura  $T$ . A combinação dos processos (3) e (4) da figura 5.2 permite o cálculo de  $\Delta_{\text{cr/l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(T = 298.15 \text{ K})$  através da expressão (5.11).

$$\Delta_{\text{cr/l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(T = 298.15 \text{ K}) = \Delta_{\text{cr/l}, 298.15\text{K}}^{\text{g}, T} H_{\text{m}}^{\circ} - \Delta_{298.15\text{K}}^T H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g}) \quad (5.11)$$

O termo  $\Delta_{298.15\text{K}}^T H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g})$  corresponde à correção térmica da entalpia, no estado gasoso, podendo ser estimada por cálculos computacionais ou através do "Método de Grupos" de Stull *et al.* [14], utilizando compostos estruturalmente semelhantes ao composto em estudo e considerando a contribuição entálpica de cada grupo aditiva.

#### 5.2.4. Intervalo de incerteza

O resultados microcalorimétricos de calibrantes e de compostos determinados neste trabalho, são apresentados como  $(\bar{x} \pm \sigma_{\text{m}})$ , em que  $\bar{x}$  representa a média aritmética de um conjunto de  $N$  determinações,  $x_i$ , (5.12) e  $\sigma_{\text{m}}$  corresponde ao desvio padrão da média das  $N$  determinações, (5.13).

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{N} \quad (5.12)$$

$$\sigma_{\text{m}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}} \quad (5.13)$$

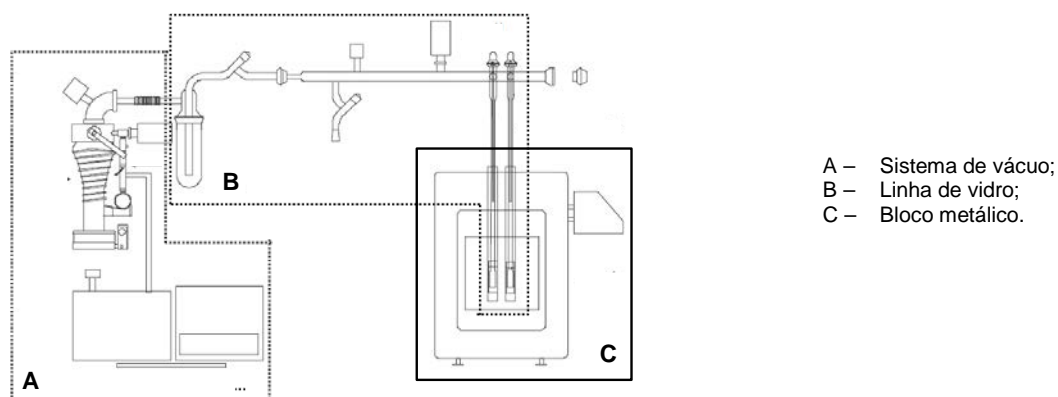
A incerteza associada à entalpia molar de sublimação/vaporização padrão, à temperatura de referência,  $\sigma_{\text{m}}(\Delta_{\text{cr/l}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(T = 298.15 \text{ K}))$  é traduzida pela expressão (5.14), de acordo com o procedimento proposto por Rossini [15].

$$\frac{\sigma_m(\Delta_{cr/l}^g H_m^o(T = 298.15 \text{ K}))}{\Delta_{cr/l}^g H_m^o(T = 298.15 \text{ K})} = 2 \sqrt{\left( \frac{\sigma(k(T))}{k(T)} \right)^2 + \left( \frac{\sigma(\Delta_{cr/l}^g H_m^o(T = 298.15 \text{ K})_{cal})}{\Delta_{cr/l}^g H_m^o(T = 298.15 \text{ K})_{cal}} \right)^2 + \left( \frac{\sigma(\Delta_{cr/l, 298.15K}^{g,T} H_m^o)}{\Delta_{cr/l, 298.15K}^{g,T} H_m^o} \right)^2} \quad (5.14)$$

Na expressão (5.14),  $k(T)$ ,  $\Delta_{cr/l}^g H_m^o(T = 298.15 \text{ K})_{cal}$  e  $\Delta_{cr/l, 298.15K}^{g,T} H_m^o$  representam a constante de calibração, à temperatura pré-definida  $T$ , a entalpia molar de sublimação/vaporização padrão do calibrante e a entalpia molar de sublimação/vaporização do composto em estudo à temperatura  $T$ , respetivamente, e  $\sigma(k(T))$ ,  $\sigma(\Delta_{cr/l}^g H_m^o(T = 298.15 \text{ K})_{cal})$  e  $\sigma(\Delta_{cr/l, 298.15K}^{g,T} H_m^o)$  são os respetivos desvios padrões da média.

### 5.3. Descrição do microcalorímetro Calvet de altas temperaturas

As medições das entalpias de sublimação e vaporização dos compostos fluorados apresentados neste trabalho foram realizados num microcalorímetro Calvet de altas temperaturas, comercializado pela Setaram HT1000D <sup>[16]</sup> (figura 5.4). O equipamento pode ser dividido em três partes: sistema de vácuo (A), linha de vidro (B) e bloco metálico (C).



**Figura 5.4.** Esquema geral do sistema microcalorimétrico Calvet <sup>[8]</sup>.

#### 5.3.1. Sistema de vácuo

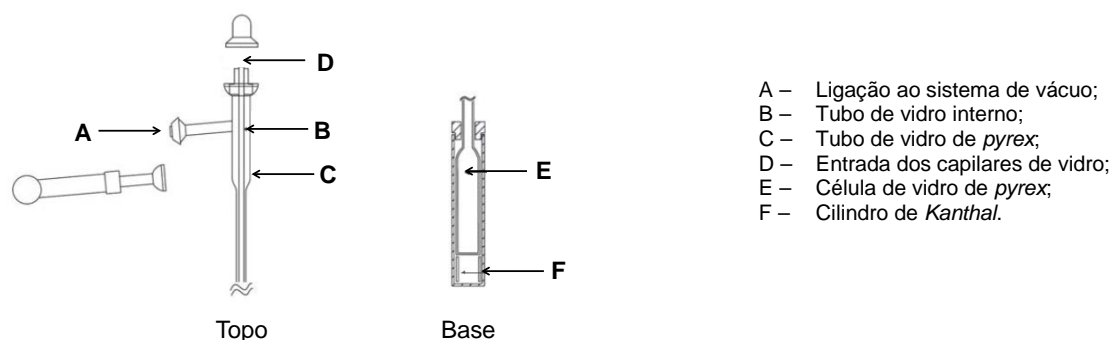
O sistema de vácuo deste equipamento é idêntico aos equipamentos de efusão de Knudsen, apresentados no capítulo 4. O vácuo primário é realizado com uma bomba de vácuo rotativa (Edwards, modelo RV5), medido através de um manómetro do tipo Pirani (Edwards APG-M). A bomba de vácuo difusora de óleo é utilizada para evacuar o sistema a

pressões aproximadas a  $10^{-5}$  Pa, medidas através de um manómetro do tipo Penning (Edwards AIM-S).

### 5.3.2. Linha de vidro

A linha de vidro encontra-se ligada ao sistema de vácuo através de uma *trap* mergulhada em azoto líquido, evitando a contaminação do sistema de vácuo. Entre a *trap* de azoto e as células calorimétricas, encontram-se uma válvula que controla o vácuo do sistema, ligando as de bombas de vácuo às células calorimétricas, e uma segunda válvula que permite a entrada de ar para o sistema, no final da experiência calorimétrica.

A linha de vidro termina com as duas células calorimétricas, estando representadas na figura 5.5. Ambas as células são idênticas, formadas por um longo tubo de vidro *pyrex* (C), terminando nas células (E) onde ocorre o processo em estudo, constituídas do mesmo tipo de vidro. No interior do tubo (C), é introduzido um segundo tubo de *pyrex* (B), através do qual os capilares de vidro são introduzidos na sua extremidade, (D). Este tubo interno (B) permite a realização de várias experiências consecutivas, dado que, no caso do composto sublimado ou vaporizado condensar nas paredes de (B), este pode ser retirado, limpo e colocado novamente, sem introduzir qualquer perturbação no equilíbrio térmico das células calorimétricas. As células de *pyrex* (E) são inseridas num cilindro de *Kanthal* perfeitamente ajustado à forma da célula, favorecendo o contato térmico com o bloco metálico.



**Figura 5.5.** Esquema das células calorimétricas <sup>[8]</sup>.

### 5.3.3. Bloco metálico

O bloco metálico (B) de grandes dimensões, representado na figura 5.6, é revestido exteriormente por um material cerâmico (A), contendo no seu interior duas cavidades idênticas, simetricamente dispostas, onde encaixam as duas células calorimétricas (C).



Cada base da célula calorimétrica é envolvida por uma termopilha (D). As termopilhas de ambas as células estão ligadas em oposição, onde a diferença de potencial medida é amplificada e registada pelo controlador Setaram G11. O mesmo controlador regula e controla a temperatura do bloco (B), com auxílio de um termopar Pt/Pt-Rh.

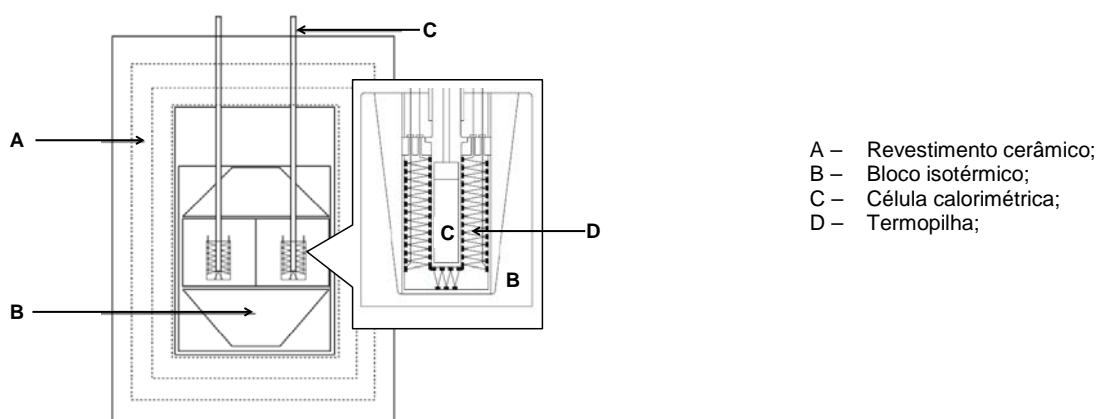


Figura 5.6. Esquema do bloco calorimétrico <sup>[8]</sup>.

## 5.4. Resultados experimentais

A elevada volatilidade e o facto de três dos nove derivados fluorados de benzonitrilo estudados se encontrarem no estado líquido, à temperatura ambiente e pressão atmosférica, levou a que o estudo das entalpias de transição de fase destes compostos fosse realizado em microcalorimetria Calvet.

### 5.4.1. Calibração

A calibração do microcalorímetro Calvet de altas temperaturas foi realizada para a mesma temperatura,  $T$ , utilizada nas medições experimentais da entalpia de sublimação ou vaporização dos compostos em estudo. Para os compostos fluorados, no estado líquido, o sistema calorimétrico foi calibrado com *n*-undecano e para os compostos, no estado cristalino, foi utilizado naftaleno, sendo ambas as substâncias recomendadas como padrões primários <sup>[13,17,18]</sup>.

As tabelas 5.2 a 5.4 apresentam os detalhes das experiências de calibração e os respetivos valores das constantes de calibração para a temperatura pré-definida  $T$ ,  $k(T)$ , e o correspondente valor médio,  $\langle k(T) \rangle$ .

O cálculo das entalpias molares de sublimação/vaporização dos calibrantes, à temperatura pré-definida,  $T$ ,  $\Delta_{\text{cr/l}, 298.15\text{K}}^{\text{g}, T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal}, \text{literatura})$ , apresentadas nas tabelas 5.2 a 5.5, resulta da equação (5.11), utilizando as entalpias molares de transição de fase padrão, a  $T = 298.15 \text{ K}$  existentes na literatura para o naftaleno,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(T = 298.15 \text{ K}) = 72.600 \pm 0.600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [13], e para o *n*-undecano,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\circ}(T = 298.15 \text{ K}) = 56.580 \pm 0.566 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  [13]. Os valores do termo de correção térmico da entalpia, no estado gasoso,  $\Delta_{298.15\text{K}}^T H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g})$ , encontram-se disponíveis na literatura [14].

**Tabela 5.2.** Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a  $T = 340 \text{ K}$ , determinada por vaporização do *n*-undecano (Setembro de 2009).

$\frac{m}{10^{-3} \text{ g}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr/l}, 298.15\text{K}}^{\text{g}, T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal}, \text{exp})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr/l}, 298.15\text{K}}^{\text{g}, T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal}, \text{literatura})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$k(T)$
3.825	340.0	68.37	68.79	1.0061
3.377	339.8	67.78	68.99	1.0179
2.873	339.8	68.46	68.81	1.0051
4.950	339.8	67.33	68.66	1.0198
3.949	339.9	67.73	68.48	1.0112
5.370	340.0	67.96	68.51	1.0080
$\langle k(T = 340 \text{ K}) \rangle = 1.0114 \pm 0.0025$				

**Tabela 5.3.** Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a  $T = 339 \text{ K}$ , determinada por vaporização do *n*-undecano (Dezembro de 2009).

$\frac{m}{10^{-3} \text{ g}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr/l}, 298.15\text{K}}^{\text{g}, T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal}, \text{exp})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr/l}, 298.15\text{K}}^{\text{g}, T} H_{\text{m}}^{\circ}(\text{cal}, \text{literatura})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$k(T)$
4.368	338.9	67.36	68.58	1.0182
2.882	338.8	67.50	68.49	1.0148
2.987	338.9	67.79	68.57	1.0116
2.884	338.9	67.88	68.47	1.0088
3.358	338.9	67.24	68.59	1.0200
3.332	338.9	68.37	68.59	1.0032
$\langle k(T = 339 \text{ K}) \rangle = 1.0128 \pm 0.0019$				

**Tabela 5.4.** Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a  $T = 319$  K, determinada por sublimação do naftaleno (Dezembro de 2009).

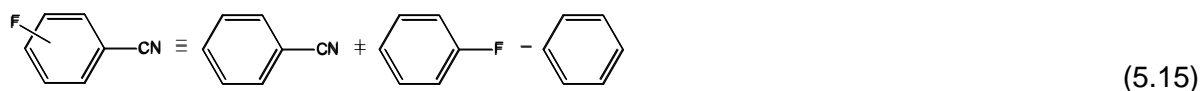
$\frac{m}{10^{-3}\text{g}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr/l}, 298.15\text{K}}^{g,T} H_m^{\circ}(\text{cal,exp})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr/l}, 298.15\text{K}}^{g,T} H_m^{\circ}(\text{cal,literatura})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$k(T)$
2.149	318.5	74.68	75.93	1.0167
2.876	318.5	75.15	75.83	1.0091
2.342	318.5	75.12	75.79	1.0090
2.658	318.5	75.20	75.82	1.0082
2.368	318.5	74.81	75.86	1.0140
3.345	318.5	75.30	75.91	1.0081
$\langle k(T = 318 \text{ K}) \rangle = 1.0109 \pm 0.0015$				

**Tabela 5.5.** Constante de calibração do microcalorímetro Calvet, a  $T = 339$  K, determinada por sublimação do naftaleno (Dezembro de 2009).

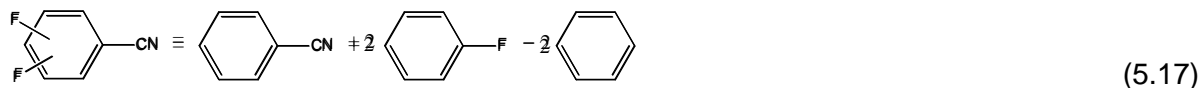
$\frac{m}{10^{-3}\text{g}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr/l}, 298.15\text{K}}^{g,T} H_m^{\circ}(\text{cal,exp})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr/l}, 298.15\text{K}}^{g,T} H_m^{\circ}(\text{cal,literatura})}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$k(T)$
2.946	338.8	77.65	78.89	1.0159
3.748	338.9	78.30	78.92	1.0079
3.272	338.9	77.86	78.91	1.0135
2.704	338.8	78.14	78.89	1.0096
2.668	338.8	77.66	78.80	1.0147
2.869	338.8	76.63	78.80	1.0283
$\langle k(T = 339 \text{ K}) \rangle = 1.0150 \pm 0.0029$				

## 5.4.2. Entalpias molares de sublimação ou vaporização padrão

As tabelas 5.6 a 5.14 apresentam os detalhes das experiências de microcalorimetria Calvet para cada isómero fluorado estudado e o respetivo valor médio da entalpia molar de sublimação/vaporização padrão do composto, a  $T = 298.15$  K. Neste trabalho, as correções da entalpia de transição de fase, no estado gasoso,  $\Delta_{298.15\text{K}}^T H_m^{\circ}(\text{g})$ , foram estimadas pelo Método de Grupos de Stull e colaboradores <sup>[14]</sup>, onde as expressões (5.16) e (5.18) resultam da regressão linear das várias correções térmicas, a várias temperaturas, para os esquemas aditivos (5.15) e (5.17) utilizados para os isómeros mono e difluorados, respetivamente.



$$\Delta_{298.15\text{K}}^T H_m^{\circ}(\text{g}) = 5.00 \times 10^{-5} T^2 + 6.16 \times 10^{-2} T - 22.7 \quad (5.16)$$



$$\Delta_{298.15\text{K}}^T H_m^{\circ}(\text{g}) = 4.00 \times 10^{-5} T^2 + 7.97 \times 10^{-2} T - 27.8 \quad (5.18)$$

**Tabela 5.6.** Entalpia molar de vaporização padrão do 2-fluorobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$ 

$\frac{m}{10^{-3}\text{g}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{l}, 298.15\text{K}}^{g,T} H_m^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{298.15\text{K}}^T H_m^{\circ}(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{l}}^g H_m^{\circ}(T = 298.15\text{K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
6.665	339.9	59.00	4.03	54.97
3.611	340.0	59.43	4.04	55.39
5.328	339.8	59.22	4.02	55.20
3.888	340.0	58.97	4.04	54.93
4.371	340.0	59.07	4.04	55.03
$\langle \Delta_{\text{l}}^g H_m^{\circ}(T = 298.15\text{K}) \rangle = 55.1 \pm 0.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				

**Tabela 5.7.** Entalpia molar de vaporização padrão do 3-fluorobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$ 

$\frac{m}{10^{-3}\text{g}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{l}, 298.15\text{K}}^{g,T} H_m^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{298.15\text{K}}^T H_m^{\circ}(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{l}}^g H_m^{\circ}(T = 298.15\text{K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
5.447	339.9	57.60	4.03	53.57
6.377	339.9	57.70	4.03	53.67
6.401	340.0	57.86	4.04	53.82
6.664	339.9	57.35	4.03	53.32
7.838	340.0	57.61	4.04	53.57
$\langle \Delta_{\text{l}}^g H_m^{\circ}(T = 298.15\text{K}) \rangle = 53.6 \pm 0.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				

**Tabela 5.8.** Entalpia molar de sublimação padrão do 4-fluorobenzonitrilo, a  $T = 298.15 \text{ K}$ .

$\frac{m}{10^{-3}\text{g}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}, 298.15\text{K}}^{g,T} H_m^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{298.15\text{K}}^T H_m^{\circ}(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_m^{\circ}(T = 298.15\text{K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
2.308	318.4	69.51	1.58	67.93
2.824	318.5	69.36	1.60	67.76
3.054	318.6	68.56	1.61	66.95
3.308	318.6	69.39	1.61	67.78
3.017	318.6	69.31	1.61	67.70
$\langle \Delta_{\text{cr}}^g H_m^{\circ}(T = 298.15\text{K}) \rangle = 67.6 \pm 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				

**Tabela 5.9.** Entalpia molar de vaporização padrão do 2,3-difluorobenzonitrilo, a  $T = 298.15$  K.

$\frac{m}{10^{-3}\text{g}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{l}, 298.15\text{K}}^{g,T} H_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{298.15\text{K}}^T H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{l}}^g H_{\text{m}}^{\circ}(T = 298.15\text{K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
5.642	338.8	59.65	3.75	55.90
8.600	338.9	60.77	3.76	57.01
5.033	339.0	59.67	3.77	55.90
4.290	339.0	59.58	3.77	55.81
7.072	338.8	59.80	3.75	56.05
$\langle \Delta_{\text{l}}^g H_{\text{m}}^{\circ}(T = 298.15\text{K}) \rangle = 56.1 \pm 0.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				

**Tabela 5.10.** Entalpia molar de sublimação padrão do 2,4-difluorobenzonitrilo, a  $T = 298.15$  K.

$\frac{m}{10^{-3}\text{g}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}, 298.15\text{K}}^{g,T} H_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{298.15\text{K}}^T H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_{\text{m}}^{\circ}(T = 298.15\text{K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
2.725	318.6	74.42	1.61	72.81
4.045	318.6	74.59	1.61	72.98
3.266	318.6	74.44	1.61	72.83
3.301	318.6	74.49	1.61	72.88
2.859	318.6	74.11	1.61	72.50
$\langle \Delta_{\text{cr}}^g H_{\text{m}}^{\circ}(T = 298.15\text{K}) \rangle = 72.8 \pm 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				

**Tabela 5.11.** Entalpia molar de sublimação padrão do 2,5-difluorobenzonitrilo, a  $T = 298.15$  K.

$\frac{m}{10^{-3}\text{g}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}, 298.15\text{K}}^{g,T} H_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{298.15\text{K}}^T H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_{\text{m}}^{\circ}(T = 298.15\text{K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
3.074	318.4	71.60	1.58	70.02
3.376	318.6	72.19	1.61	70.58
2.986	318.6	71.72	1.61	70.11
3.272	318.6	71.32	1.61	69.71
3.241	318.6	71.76	1.61	70.15
$\langle \Delta_{\text{cr}}^g H_{\text{m}}^{\circ}(T = 298.15\text{K}) \rangle = 70.1 \pm 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				

**Tabela 5.12.** Entalpia molar de sublimação padrão do 2,6-difluorobenzonitrilo, a  $T = 298.15$  K.

$\frac{m}{10^{-3}\text{g}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}, 298.15\text{K}}^{g,T} H_{\text{m}}^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{298.15\text{K}}^T H_{\text{m}}^{\circ}(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_{\text{m}}^{\circ}(T = 298.15\text{K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
3.736	318.6	71.12	1.61	69.51
4.097	318.6	71.06	1.61	69.45
3.178	318.6	70.63	1.61	69.02
3.567	318.5	70.99	1.60	69.39
1.789	318.6	70.68	1.61	69.07
$\langle \Delta_{\text{cr}}^g H_{\text{m}}^{\circ}(T = 298.15\text{K}) \rangle = 69.3 \pm 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				

**Tabela 5.13.** Entalpia molar de sublimação padrão do 3,4-difluorobenzonitrilo, a  $T = 298.15$  K.

$\frac{m}{10^{-3}\text{g}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}, 298.15\text{K}}^{g,T} H_m^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{298.15\text{K}}^T H_m^{\circ}(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_m^{\circ}(T = 298.15\text{K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
3.350	318.6	72.93	1.61	71.32
3.376	318.6	72.82	1.61	71.21
3.411	318.6	72.86	1.61	71.25
2.727	318.6	72.58	1.61	70.97
3.713	318.6	72.97	1.61	71.36
$\langle \Delta_{\text{cr}}^g H_m^{\circ}(T = 298.15\text{K}) \rangle = 71.2 \pm 0.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				

**Tabela 5.14.** Entalpia molar de sublimação padrão do 3,5-difluorobenzonitrilo, a  $T = 298.15$  K.

$\frac{m}{10^{-3}\text{g}}$	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}, 298.15\text{K}}^{g,T} H_m^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{298.15\text{K}}^T H_m^{\circ}(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_m^{\circ}(T = 298.15\text{K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
2.336	339.0	75.03	3.77	71.26
2.473	338.9	75.25	3.76	71.49
2.182	339.0	74.93	3.77	71.16
3.230	338.8	75.29	3.75	71.54
3.216	338.8	75.66	3.75	71.91
$\langle \Delta_{\text{cr}}^g H_m^{\circ}(T = 298.15\text{K}) \rangle = 71.5 \pm 0.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$				

Na tabela 5.15 é apresentado um resumo dos valores das entalpias de sublimação/vaporização à temperatura de experiência,  $T$ , e à temperatura de referência (298.15 K), e a respetiva tabela onde é apresentado o valor da constante de calibração utilizada.

**Tabela 5.15.** Entalpias molares de sublimação/vaporização padrão ( $p^{\circ} = 0.1$  MPa) dos derivados fluorados do benzonitrilo, a  $T = 298.15$  K.

Composto	$\frac{T}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{l,cr}, 298.15\text{K}}^{g,T} H_m^{\circ}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{l,cr}}^g H_m^{\circ}(T = 298.15\text{K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$k(T)$
2-Fluorobenzonitrilo	339.9	$59.1 \pm 0.1$	$55.1 \pm 0.6$	Tabela 5.2
3-Fluorobenzonitrilo	339.9	$57.7 \pm 0.1$	$53.6 \pm 0.6$	Tabela 5.2
4-Fluorobenzonitrilo	318.5	$69.2 \pm 0.2$	$67.6 \pm 0.5$	Tabela 5.4
2,3-Difluorobenzonitrilo	338.9	$59.9 \pm 0.2$	$56.1 \pm 0.6$	Tabela 5.3
2,4-Difluorobenzonitrilo	318.6	$74.4 \pm 0.1$	$72.8 \pm 0.5$	Tabela 5.4
2,5-Difluorobenzonitrilo	318.6	$71.7 \pm 0.1$	$70.1 \pm 0.5$	Tabela 5.4
2,6-Difluorobenzonitrilo	318.6	$70.9 \pm 0.1$	$69.3 \pm 0.5$	Tabela 5.4
3,4-Difluorobenzonitrilo	318.6	$72.8 \pm 0.1$	$71.2 \pm 0.5$	Tabela 5.4
3,5-Difluorobenzonitrilo	338.9	$75.2 \pm 0.1$	$71.5 \pm 0.6$	Tabela 5.5

## Referências

- [1] M.J.S. Monte, *Métodos de determinação de entalpias de vaporização e de sublimação*, Monografia Científica, Faculdade de Ciências, Universidade do Porto, **1981**.
- [2] A. Tian, *Bull. Soc. Chim. Fr*, **1923**, 33, 427-429.
- [3] W. Hemminger, G. Höhne, *Calorimetry: Fundamentals and Practice*, editores: G. Höhne, Verlag Chemie, Weinheim, **1984** (Capítulo 8).
- [4] E. Calvet, *Experimental Thermochemistry*, editor: H. A. Skinner, vol. 2, Interscience, New York, **1962**, (Capítulo 17)
- [5] E. Calvet, H. Prat, *Recent Progress in Microcalorimetry*, Pergamon Press, London **1963**.
- [6] F. A. Adedeji, D. L. S. Brown, J. A. Connor, M. Leung, M. I. Paz-Andrade, H. A. Skinner, *J. Organometal. Chem.* **1975**, 97, 221-228.
- [7] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R Matos, L. M. P. F. Amaral, *J. Chem. Thermodyn.* **1995**, 27, 565-574.
- [8] L.M.N.B.F. Santos, B. Schröder, O.O.P. Fernandes, M.A.V. Ribeiro da Silva, *Thermochim. Acta* **2004**, 415, 15-20.
- [9] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. J. S. Monte, M. A. R Matos, *J. Chem. Thermodyn.* **1989**, 21, 159-166.
- [10] M. A. V. Ribeiro da Silva, M. A. R Matos, M. J. S. Monte, M. C. B. Alves, J. M. A. P. Vieira, *J Chem. Thermodyn.* **1993**, 25, 579-590.
- [11] M. A. V. Ribeiro da Silva, L. M. S. S. Lima, L. M. P. F. Amaral, A. I. M. C. L. Ferreira, J. R. B. Gomes, *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, 35, 1343-1359.
- [12] M. A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C. Lobo Ferreira, J.I.T.A. Cabral, A.F. L.O.M. Santos, A.R.G. Moreno, T.L.P. Galvão, I.M. Rocha, P.M.V. Fernandes, S.Q. Salgueiro, V.A.F. de Moura, I.M.S.C. Oliveira, P.C. Coteló, M.R.A. Ribeiro, *J. Chem. Thermodynamics* **2009**, 41, 984-991.
- [13] R. Sabbah, A. Xu-wu, J.S. Chickos, M.L. Planas Leitão, M.V., Roux, L.A. Torres, *Thermochim. Acta*, **1999**, 331, 93-204.
- [14] R. Stull, E.F. Westum, G.C. Sinke, *The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds*, Wiley, Nova Iorque, **1969**.
- [15] F.D. Rossini, *Experimental Thermochemistry* editor: F.D. Rossini, vol. 1, Interscience, New York, **1956** (Capítulo 14).
- [16] Microcalorimètre Calvet, Modèle Haute Temperature Ambiente-1000 C, Notice d'Utilization, Setaram, Lyon, France.
- [17] J. D. Cox, *Pure and Appl. Chem.* **1975**, 40, 399-461.
- [18] V. Majer, V. Svoboda, *Enthalpies of Vaporization of Organic Compounds, I.U.P.A.C., Chemical Data*, Series nº32, Blackwell, Oxford, **1985**.





# **CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE VARRIMENTO**



**CAPÍTULO 6**



## 6. Calorimetria diferencial de varrimento

Neste capítulo são referidos os fundamentos da calorimetria diferencial de varrimento, é descrito o sistema calorimétrico utilizado neste trabalho e são apresentados os resultados obtidos.

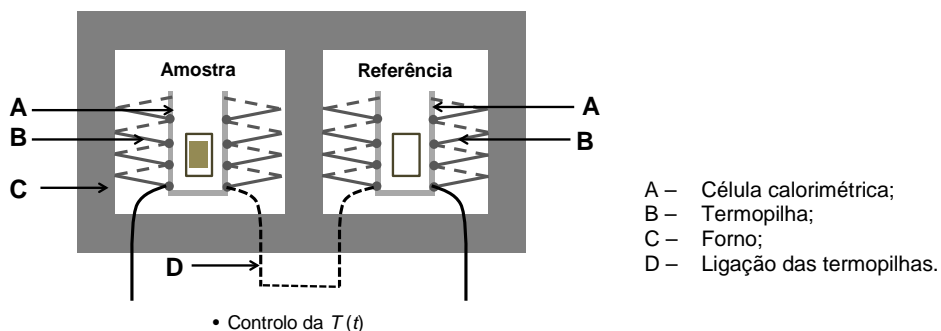
### 6.1. Métodos calorimétricos diferenciais

Os calorímetros diferenciais pertencem ao grupo de métodos considerados diretos quanto à determinação da entalpia de transição de fase, referidos anteriormente no capítulo 5, nos quais se incluem a microcalorimetria Calvet e a calorimetria diferencial de varrimento.

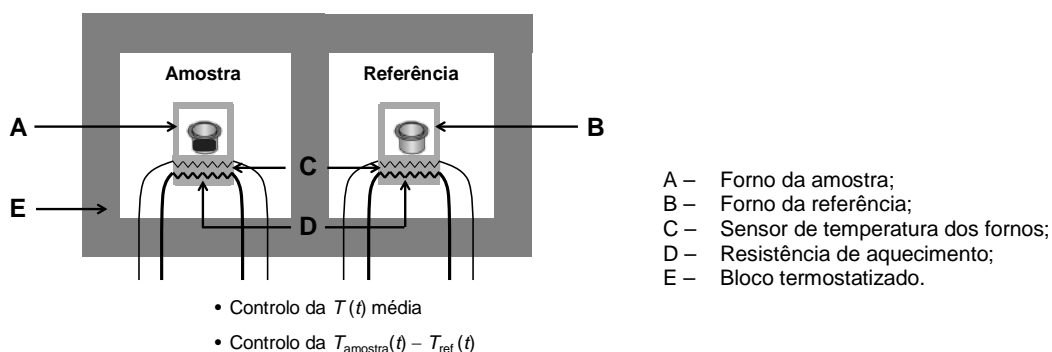
A calorimetria diferencial de varrimento (DSC) é uma técnica de análise térmica que mede a variação da capacidade calorífica de um composto com a temperatura, através do fluxo de calor associada ao processo. Desta forma, esta técnica permite detetar transições de fase, nomeadamente, a transições vítreas, fusão e cristalização.

Os calorímetros diferenciais de varrimento podem operar por fluxo de calor ou por compensação de potência <sup>[1,2]</sup>, conforme o modo como a variação da temperatura entre a amostra e a referência é avaliada. Nos calorímetros de fluxo de calor (figura 6.1), as células da amostra e de referência estão em contacto com a respetiva termopilha, convertendo a diferença de temperatura entre a amostra e a célula de referência diretamente em diferença de potencial,  $V$ , sendo esta proporcional à diferença do fluxo de calor entre as células da amostra e de referência. Um exemplo de um calorímetro de fluxo de calor é o o microcalorímetro Calvet, descrito no capítulo 5.

Os calorímetros de compensação de potência (figura 6.2) contêm dois fornos individuais e idênticos para os cadinhos da amostra e de referência. A cada forno está associado um sensor de temperatura e uma fonte de aquecimento. O sistema de fornos é controlado por dois circuitos elétricos independentes. O circuito responsável pelo controlo da temperatura média consiste num sensor de temperatura e garante que as temperaturas das células da amostra e de referência obedeçam à rampa de aquecimento da temperatura pré-definida. Por sua vez, o circuito que controla a temperatura diferencial baseia-se numa resistência de aquecimento por efeito de Joule, capaz de regular a potência que é necessário fornecer a cada forno, de modo a que a diferença entre a temperatura da amostra,  $T_{amostra}$ , e da referência,  $T_{ref}$ , seja o mais pequena possível. Desta forma, a variação de temperatura envolvida num processo que ocorra na célula da amostra é detetada pela diferença de potencial,  $V$ , que é fornecida, sendo esta proporcional ao calor envolvido no processo.



**Figura 6.1.** Representação de um calorímetro diferencial de varrimento, de fluxo de calor.



**Figura 6.2.** Representação de um calorímetro diferencial de varrimento, de compensação de potência.

O modo de compensação de potência apresenta algumas vantagens quando comparado com o de fluxo de calor, nomeadamente, o curto trajeto de condução de calor entre os cadinhos e os sensores de temperatura, refletindo-se numa rápida resposta por parte dos circuitos elétricos e, conseqüentemente, no sinal final, sob forma de fluxo de calor. Desta forma, a constante de calibração é praticamente independente da cinética do processo que ocorre na amostra.

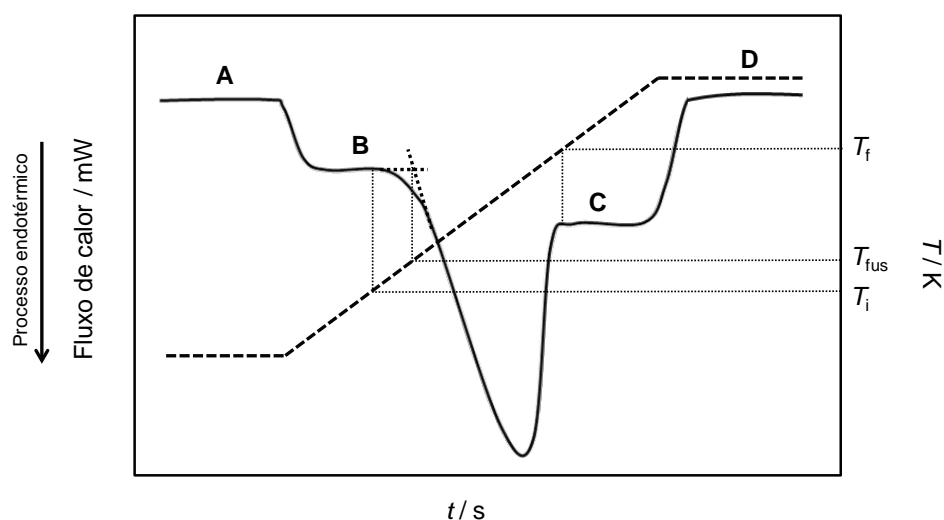
O calorímetro diferencial de varrimento pode funcionar de modo dinâmico (ou não-isotérmico) ou de modo estático (ou isotérmico). No modo dinâmico, a amostra é sujeita a um aquecimento ou arrefecimento, cuja velocidade é controlada de modo a um compromisso entre o tempo de experiência e a qualidade do sinal. Para baixas velocidades de variação de temperatura, o sinal apresenta maior sensibilidade, ao calor envolvido no processo em estudo e ao ruído, e o tempo de experiência aumenta. Contudo, as rampas de aquecimento lentas diminuem o atraso térmico relativo ao processo na amostra, sendo este efeito notado sobretudo para maiores quantidades de amostra. No modo estático ou isotérmico, tal como o nome indica, o processo em estudo ocorre num período em que a temperatura se mantém constante, sendo as condições das experiências são mais próximas do equilíbrio do que no modo dinâmico.

Neste trabalho utilizou-se um calorímetro diferencial de varrimento, por compensação de potência, em modo dinâmico.

## 6.2. Termograma típico num calorímetro diferencial de varrimento

Os ensaios realizados num calorímetro diferencial de varrimento, de compensação de potência, permitem extrair informação de processos físico-químicos que envolvam variação de temperatura da amostra do composto a estudar. O termograma, representado na figura 6.3, apresenta a rampa da temperatura (linha a tracejado) e a velocidade do fluxo de calor associado às transições ocorridas (linha preenchida), em função do tempo.

As células da amostra e de referência encontram-se à mesma temperatura na ausência de quaisquer transformações na amostra. Neste caso, as resistências térmicas por compensação de potência não necessitam de ser acionadas e a velocidade do fluxo de calor é aproximadamente constante, definindo-se, desta forma, as linhas de base. A definição da linha de base é crucial na reprodutibilidade e precisão dos resultados experimentais.



**Figura 6.3.** Termograma típico de um calorímetro diferencial de varrimento, de compensação de potência. A e D representam a linha de base isotérmica antes e depois da rampa de aquecimento, respetivamente; B e C representam a linha de base inicial e final, respetivamente;  $T_i$  e  $T_f$  correspondem à temperatura inicial e final, respetivamente, do pico endotérmico; e  $T_{fus}$  representa a temperatura de fusão extrapolada.

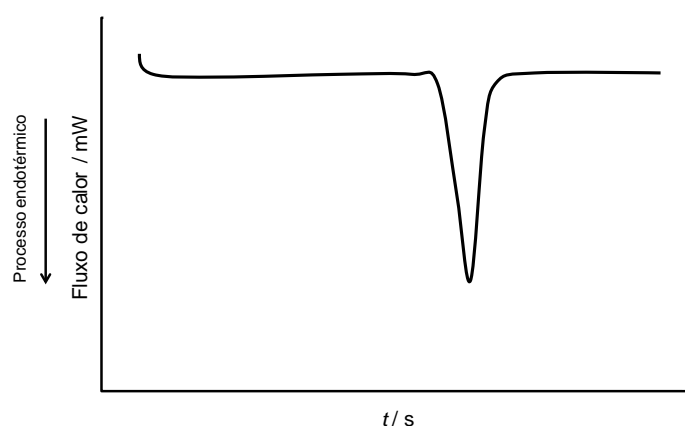
O início e o final de uma experiência de calorimetria diferencial de varrimento, são marcados por um intervalo de tempo a temperatura constante, sendo traçadas, respetivamente, as linhas de base (A) e (D). Iniciada a rampa de aquecimento, ocorre uma

variação da linha de base devido ao retardamento no aquecimento total da amostra relativamente à referência. Uma vez estabelecido o equilíbrio térmico entre os cadinhos da amostra e da referência, estabelece-se a linha de base (B) antes de ser traçado o pico correspondente ao processo que ocorre na amostra. A diferença entre as linhas de base (A) e (B) vai depender da capacidade calorífica da amostra no estado inicial. Quando o equilíbrio térmico entre os dois fornos é perturbado pela produção (processo exotérmico) ou pelo consumo (processo endotérmico) de calor devido a um determinado processo químico-físico que ocorra na amostra, as resistências de aquecimento são acionadas de forma a reduzir a diferença entre a temperatura da amostra e da referência, provocando uma alteração na velocidade do fluxo de calor e, conseqüentemente, a formação de um pico <sup>[3]</sup>. A figura 6.3 representa um termograma típico de um processo endotérmico, onde  $T_i$  corresponde à temperatura da primeira variação a velocidade do fluxo de calor na formação do pico e  $T_f$  marca a temperatura do final do pico, onde a curva do fluxo de calor retoma a linha de base (C). A temperatura de fusão,  $T_{fus}$ , é extrapolada através da interseção de uma linha auxiliar que acompanha o declive do fragmento da curva descendente do pico com a linha de base (B).

### 6.2.1. Processo de fusão e transição sólido-sólido

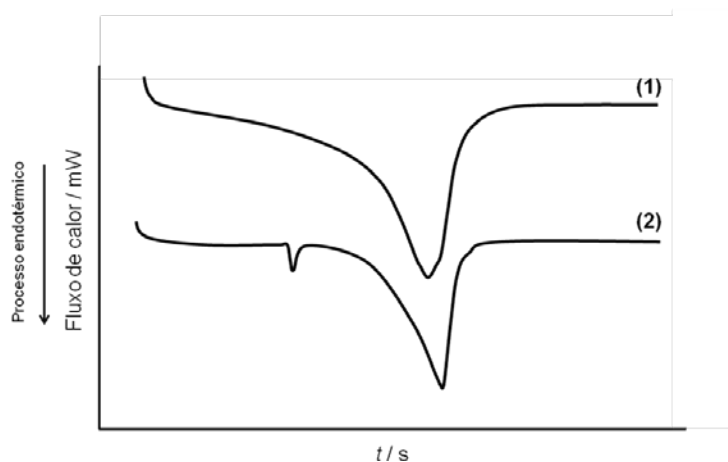
A forma do pico depende das características do composto, nomeadamente, da estabilidade térmica, da sua condutividade térmica e do grau de pureza, assim como das condições experimentais da amostra e do aparelho. A massa da amostra, o seu aspeto físico (em pó, granulado ou em lascas) e a disposição da amostra no cadinho, assim como a velocidade de aquecimento e a resistência térmica entre a amostra e o sensor de temperatura, podem condicionar a forma do pico.

O termograma de uma experiência calorimétrica da fusão de uma amostra com um elevado grau de pureza, apresenta um pico que se inicia com uma descida abrupta do fluxo de calor, conforme está representado na figura 6.4, de modo a que a temperatura de fusão extrapolada coincida o máximo possível com a temperatura experimental à qual se inicia a formação do pico.



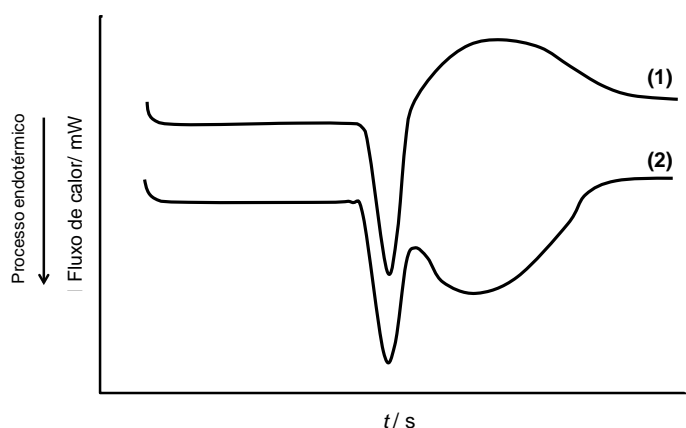
**Figura 6.4.** Termograma típico da fusão de um composto puro

A curva do termograma de fusão das amostras contendo impurezas pode apresentar um pico cuja variação do fluxo de calor se caracteriza por uma descida gradual do fluxo de calor antes da fusão do composto (termograma (1) da figura 6.5). O termograma (2) da figura 6.5 apresenta um segundo exemplo da curva de fluxo de calor de uma amostra impura. Antes da descida gradual que marca o início do pico de fusão do composto, verifica-se a presença de picos de menor intensidade.



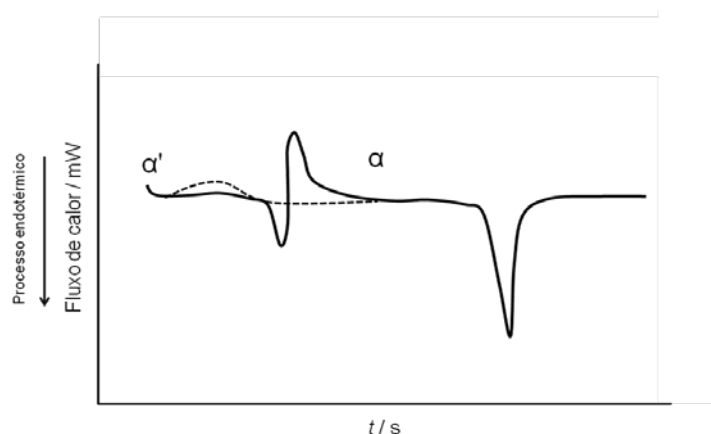
**Figura 6.5.** Termogramas típicos da fusão de um composto impuro

Durante e após o processo de fusão, alguns compostos orgânicos sofrem a decomposição total ou parcial, refletindo-se nas curvas do fluxo de calor representadas na figura 6.6, podendo esta decomposição ser caracterizada por um processo exotérmico (1), no caso da energia libertada na formação de uma ligação ser superior à energia necessária para quebrar uma ligação na amostra, ou endotérmico (2).



**Figura 6.6.** Termogramas típicos do processo de fusão com decomposição de um composto

A calorimetria diferencial de varrimento permite determinar as diferentes fases sólidas de um composto polimórfico. Na figura 6.7, encontra-se representado um termograma típico de uma transição monotrópica, onde os cristais metastáveis,  $\alpha'$ , se transformam na sua forma mais estável,  $\alpha$ , sob forma de um processo exotérmico.



**Figura 6.7.** Termograma típico de uma transição monotrópica: a uma velocidade de aquecimento lenta (curva a tracejado) e a uma velocidade de aquecimento rápida (curva preenchida).

Este tipo de processo é irreversível, dependendo da velocidade da rampa de aquecimento. Com uma velocidade de aumento de temperatura lenta, a transição sólido-sólido da fase  $\alpha'$  para a fase  $\alpha$  ocorre apenas sob a forma de um processo exotérmico, estando representado na figura 6.7, a tracejado. Aplicando uma velocidade de aquecimento rápida, a fase  $\alpha'$  funde previamente, apresentando um pico endotérmico. A presença de eventuais cristais da fase mais estável,  $\alpha$ , na fase  $\alpha'$ , no estado líquido, promove a sua cristalização na fase  $\alpha$ , dando origem a um pico exotérmico. Posteriormente, segue-se a fusão da amostra na sua fase mais estável,  $\alpha$ .



### 6.3. Calibração do calorímetro diferencial de varrimento

Os valores experimentais obtidos por este tipo de calorimetria dependem da velocidade da rampa de aquecimento, da massa da amostra, da condutividade térmica do material do cadinho, do fluxo do gás de purga e da assimetria existente entre os sensores de temperatura da amostra e da referência. Para assegurar a reprodutibilidade e a precisão do aparelho, este é submetido à calibração da escala da temperatura e da energia, nas mesmas condições experimentais usadas no estudo de compostos e utilizando as substâncias de referência para análise térmica, recomendados por Sabbah *et al.* <sup>[4]</sup>.

#### 6.3.1. Calibração da energia

A constante de calibração de energia consiste num fator de proporcionalidade entre a área do pico do fluxo de calor medido pelo aparelho,  $\phi_{\text{med}}$ , e o valor real  $\phi_{\text{real}}$ . Como a quantidade de calor trocado num processo,  $Q$ , é calculado com base na área do pico da velocidade do fluxo de calor, em função do tempo (expressão 6.1), a constante de calibração,  $k$ , é calculada de acordo com a equação (6.2), onde  $A$  corresponde à área do pico,  $m_{\text{cal}}$  e  $MM_{\text{cal}}$  representam, respetivamente, a massa e massa molar do calibrante e  $\Delta_{\text{fus}} H_m^{\circ}$  (cal, literatura) corresponde ao seu valor de entalpia molar de fusão padrão, apresentado na literatura.

$$Q = k \int \phi_{\text{med}} dt \quad (6.1)$$

$$k = \frac{A \cdot MM_{\text{cal}}}{\Delta_{\text{cr}}^{\text{I}} H_m^{\circ} (\text{cal, literatura}) \cdot m} \quad (6.2)$$

#### 6.3.2. Calibração da escala de temperatura

Idealmente, os sensores de temperatura da amostra e da referência no calorímetro diferencial de varrimento registam a mesma temperatura. No entanto, na prática, verifica-se um desfasamento da temperatura da amostra relativamente à temperatura da referência durante o varrimento da temperatura. Para além do mais, temperatura medida corresponde à temperatura da célula e não à temperatura da amostra em si, sendo por este motivo necessário realizar a calibração da temperatura <sup>[5]</sup>. Neste procedimento, determina-se a

temperatura de fusão de vários compostos de referência para análise térmica [4], mantendo as mesmas condições experimentais. Da representação gráfica da temperatura obtida para cada calibrante em função da temperatura descrita na literatura é calculada uma linha de tendência que melhor se ajusta aos resultados obtidos, sendo, posteriormente, usada a respetiva equação para corrigir a temperatura de fusão determinada para cada composto estudado.

## 6.4. Parâmetros termodinâmicos de fusão padrão

### 6.4.1. Entalpia molar de fusão padrão

A quantidade de calor medido por integração do pico desenhado a partir do fluxo de calor em função do tempo, como demonstra a expressão (6.1), pode ser representado pela expressão (6.5) através da combinação da equação que resulta da primeira lei da termodinâmica (6.3) com a equação da definição de entalpia (6.4).

$$dU = dQ + dW \Leftrightarrow dU = dQ - p \cdot dV \quad (6.3)$$

$$dH = dU + p \cdot dV + V \cdot dp \quad (6.4)$$

$$dH = dQ + V \cdot dp \quad (6.5)$$

Nas condições experimentais praticadas neste tipo de calorimetria, com os cadinhos fechados, a variação de pressão será no máximo de  $1 \times 10^5$  Pa para  $2 \times 10^5$  Pa, em que o termo  $dp$  será extremamente pequeno <sup>[6]</sup>. Desta forma, o termo  $V \cdot dp$  da expressão (6.6) é desprezado e o calor envolvido no processo de fusão é equivalente à entalpia de fusão.

$$dQ_{\text{fus}} = dH_{\text{fus}} \quad (6.6)$$

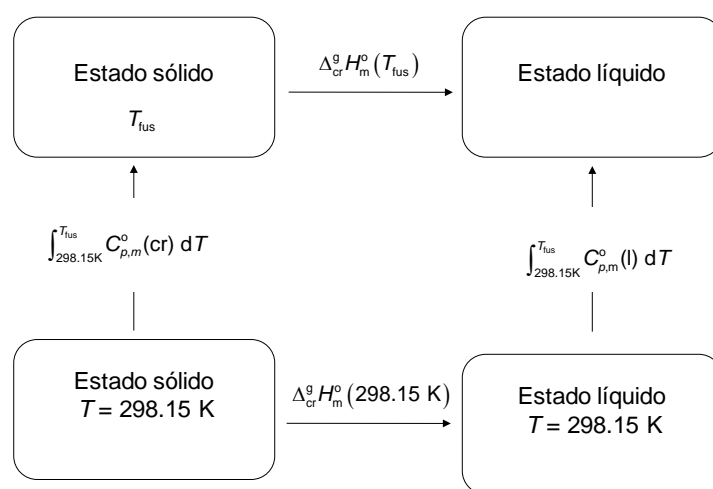
Como a pressão no interior do cadinho durante o processo de fusão é aproximadamente igual à pressão nas condições padrão ( $p^0 = 0.1$  MPa), considera-se  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}} = \Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^0$ .

A entalpia molar de fusão padrão, à temperatura de fusão,  $T_{\text{fus}}$ , é calculada a partir da expressão (6.7), onde  $k$  representa a constante de calibração, determinada em (6.2),  $A$

corresponde à área do pico, e  $m$  e  $MM$  representam, respetivamente, a massa e massa molar do composto em estudo.

$$\Delta_{cr}^l H_m(T_{fus}) = \frac{A \cdot MM}{k \cdot m} \quad (6.7)$$

Semelhantemente ao cálculo da entalpia molar de sublimação padrão, apresentado no capítulo 4, o ciclo termodinâmico que se segue permite corrigir a entalpia molar de fusão padrão, à temperatura de fusão,  $T_{fus}$ , para a temperatura de referência de 298.15K - expressão (6.8).



**Figura 6.8** Ciclo termodinâmico representativo da dependência da entalpia de fusão de um composto com a temperatura.

$$\Delta_{cr}^l H_m^o(298.15K) = \Delta_{cr}^l H_m^o(T_{fus}) + \int_{298.15K}^{T_{fus}} (C_{p,m}^o(cr) - C_{p,m}^o(l)) dT \quad (6.8)$$

Assumindo que a variação da capacidade calorífica entre a fase cristalina e a fase líquida é constante para intervalo de temperaturas entre 298.15 K e a temperatura de fusão após integração da expressão (6.8) é possível obter a seguinte expressão:

$$\Delta_{cr}^l H_m^o(298.15K) = \Delta_{cr}^l H_m^o(T_{fus}) + \Delta_{cr}^l C_{p,m}^o(298.15 - T_{fus}) \quad (6.9)$$

Os valores de  $\Delta_{cr}^l C_{p,m}^o$  utilizados neste trabalho foram estimados através do método de estimativa de contribuição de grupos de Domalski e Hearing <sup>[7]</sup>, estando os parâmetros utilizados nos derivados do benzonitrilo estudados neste trabalho apresentados na tabela 6.1.

**Tabela 6.1.** Parâmetros de grupo de Dolmalski e Hearing <sup>[7]</sup> para a estimativa das capacidades caloríficas molares padrão,  $C_{p,m}^\circ$ , dos derivados do benzonitrilo.

Parâmetro	$C_{p,m}^\circ$ (cr)/J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$C_{p,m}^\circ$ (l) / J·K <sup>-1</sup> ·mol <sup>-1</sup>
$C_{p,m}^\circ$ [ <b>C<sub>B</sub></b> -(H)(C <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> ]	20.13	22.68
$C_{p,m}^\circ$ [ <b>C<sub>B</sub></b> -(CN)(C <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> ]	33.55 <sup>a</sup>	35.27
$C_{p,m}^\circ$ [ <b>C<sub>B</sub></b> -(Cl)(C <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> ]	33.65	51.80
$C_{p,m}^\circ$ [ <b>C<sub>B</sub></b> -(Br)(C <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> ]	27.82 <sup>a</sup>	40.91
$C_{p,m}^\circ$ [ <b>C<sub>B</sub></b> -(I)(C <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> ]	32.70	45.17
$C_{p,m}^\circ$ [ <b>C<sub>B</sub></b> -(NO <sub>2</sub> )(C <sub>B</sub> ) <sub>2</sub> ]	50.96	73.30
$C_{p,m}^\circ$ [ <i>o</i> -(NO <sub>2</sub> )... (NO <sub>2</sub> )]	3.76	---
$C_{p,m}^\circ$ [ <i>m</i> -(NO <sub>2</sub> )... (NO <sub>2</sub> )]	5.84	---
$C_{p,m}^\circ$ [ <b>O</b> -(H)(C <sub>B</sub> )]	29.25	44.64

<sup>a</sup> Estimado a partir de valores experimentais, determinados por calorimetria diferencial de varrimento.

Os parâmetros [**C<sub>B</sub>**-(CN)(C<sub>B</sub>)<sub>2</sub>] e [**C<sub>B</sub>**-(Br)(C<sub>B</sub>)<sub>2</sub>], no estado cristalino foram derivados a partir de capacidades caloríficas, no estado cristalino, determinadas experimentalmente através das expressões (4.21) e (4.22), respetivamente, apresentadas no capítulo 4.

#### 6.4.2. Intervalo de incerteza

Semelhantemente aos métodos calorimétricos apresentados nesta dissertação, os valores das temperaturas de fusão e das entalpias e entropias molares de fusão padrão, à temperatura de fusão, de cada composto estudado são apresentados como ( $\bar{x} \pm \sigma_m$ ), com um intervalo de confiança de 95 %, em que  $\bar{x}$  representa a média aritmética de um conjunto de N determinações,  $x_i$ , e  $\sigma_m$  corresponde ao dobro do desvio padrão da média das N determinações, (6.13), conforme o procedimento proposto por Rossini <sup>[8]</sup> e, posteriormente, por Olofsson <sup>[9]</sup>.

$$\sigma_m = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}{N(N-1)}} \quad (6.13)$$

## 6.5. Descrição do calorímetro diferencial de varrimento

As medições das temperaturas de fusão e das respetivas entalpias de fusão determinadas neste trabalho foram realizados num calorímetro comercial Setaram DSC 141<sup>[10]</sup>, de compensação de potência. O esquema do equipamento encontra-se representado na figura 6.2, em que a resistência de aquecimento (D) consiste num fio condutor de platina.

Durante as experiências neste tipo de calorimetria é conveniente a passagem de um gás pelos sistemas da amostra e de referência para evitar gradientes de temperatura no interior das células, assegurando a troca de calor entre o cadinho e o sensor de temperatura e melhorando a sensibilidade do aparelho<sup>[11]</sup>. Neste trabalho, o gás de purga escolhido foi o azoto, com um caudal constante ( $8.3 \times 10^{-4} \text{ dm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ), controlado por um fluxímetro, assegurando a reprodutibilidade entre experiências.

A gama de velocidades de aquecimento praticadas neste tipo de calorímetro estão normalmente entre  $1.7 \times 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$  e  $8.3 \times 10^{-1} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ , sendo que nas medições dos compostos estudados neste trabalho utilizou-se uma velocidade de aquecimento de  $3.3 \times 10^{-2} \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ .

As amostras dos derivados do benzonitrilo estudados, cujas massas variavam entre 5 a 20 mg, foram hermeticamente selados em cadinhos de alumínio, dado que é um material de elevada condutividade térmica.

## 6.6. Resultados experimentais

### 6.6.1. Calibração

As escalas de temperatura e energia do calorímetro diferencial de varrimento, Setaram DSC 141, foram calibradas através da medição das temperaturas de fusão e entalpias dos seguintes compostos de referência de análise térmica<sup>[4]</sup>: o-terfenilo, ácido benzóico, índio, trifenileno, estanho, perileno, chumbo e zinco.

A tabela 6.2 apresenta a temperatura de fusão média,  $\langle T_{\text{fus}} \rangle_{\text{exp.}}$ , obtida experimentalmente para cada composto de referência. Por ajuste de uma reta de tendência aos valores representados graficamente da  $\langle T_{\text{fus}} \rangle_{\text{exp.}}$  em função da respetiva temperatura de fusão descrita na literatura, obteve-se o polinómio de segundo grau apresentado na expressão (6.14). A correção da temperatura de fusão extrapolada,  $T_{\text{onset}}$ , através da expressão (6.15) permite obter a temperatura de fusão “real” do composto em estudo,  $T_{\text{fus}}$ .

$$\Delta T_{\text{corr}} = 0.00001019 \times (T_{\text{onset}})^2 - 0.007722 \times T_{\text{onset}} - 0.003444 \quad (6.14)$$

$$T_{\text{fus}} = T_{\text{onset}} + \Delta T_{\text{corr}} \quad (6.15)$$

**Tabela 6.2.** Resultados da calibração da escala de temperatura do calorímetro Setaram DSC 141.

Composto de referência	$\frac{\langle T_{\text{fus}} \rangle_{\text{exp.}}}{\text{K}}$	$\frac{T_{\text{fus, lit.}}}{\text{K}}$
o-Terfenilo	327.87	329.4 <sup>[4]</sup>
Ácido benzóico	394.13	395.5 <sup>[4]</sup>
Índio	428.29	429.8 <sup>[4]</sup>
Trifenileno	469.66	471.0 <sup>[4]</sup>
Estanho	503.67	505.1 <sup>[4]</sup>
Perileno	549.75	550.9 <sup>[4]</sup>
Chumbo	599.80	600.6 <sup>[4]</sup>
Zinco	692.22	692.7 <sup>[4]</sup>

Na tabela 6.3 encontram-se os detalhes das experiências de calibração da energia do calorímetro diferencial de varrimento, em que  $\langle k \rangle$  corresponde à média das constantes de calibração de cada ensaio experimental obtido para cada composto de referência, recorrendo à expressão (6.2). Através da média de  $\langle k \rangle$  obteve-se a constante de calibração do calorímetro Setaram DSC 141 de valor de  $9.16 \mu\text{V} \cdot \text{s} \cdot \text{mJ}^{-1}$ .

**Tabela 6.3.** Calibração da energia no calorímetro Setaram DSC 141.

Exp. #	$\frac{A \cdot m^{-1}}{\mu V \cdot s^{-1} \cdot mg^{-1}}$	$\frac{MM}{g \cdot mol^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^I H_m^o \text{ (cal, literatura)}}{J \cdot mol^{-1}}$	$\frac{k}{\mu V \cdot s \cdot mJ^{-1}}$	$\frac{\langle k \rangle}{\mu V \cdot s \cdot mJ^{-1}}$
o-Terfenilo					
1	673.0	230.30	17191	9.02	9.07
2	683.3			9.15	
3	672.9			9.01	
4	678.4			9.09	
5	676.2			9.06	
Ácido benzóico					
1	1357.3	122.12	18063	9.18	9.14
2	1332.0			9.01	
3	1359.1			9.19	
4	1364.2			9.22	
5	1348.6			9.12	
Índio					
1	265.9	114.82	3286	9.29	9.23
2	265.7			9.28	
3	258.4			9.03	
4	264.0			9.22	
5	266.5			9.31	
Trifenileno					
1	996.2	228.29	24740	9.19	9.11
2	994.2			9.17	
3	977.3			9.02	
4	979.8			9.04	
Estanho					
1	552.0	118.71	7170	9.14	9.18
2	556.0			9.21	
3	558.4			9.25	
4	551.5			9.13	
Perileno					
1	1175.4	252.31	31870	9.31	9.18
2	1157.0			9.16	
3	1176.1			9.31	
4	1150.2			9.11	
5	1148.6			9.09	
6	1136.2			9.00	
7	1175.3			9.30	

.../...

Zinco					
1	980.1			9.12	
2	987.9			9.19	
3	979.3	65.39	7026	9.11	9.22
4	1001.4			9.32	
5	998.6			9.29	
6	998.0			9.29	

## 6.6.2. Compostos halogenados

### 6.6.2.1. Compostos orgânicos clorados

A rampa de aquecimento utilizada para cada composto estudado foi iniciada à temperatura de 298.15 K, não se tendo observado qualquer transição de fase antes do pico de fusão dos isómeros 2- e 3-clorobenzonitrilo. No isómero 4-clorobenzonitrilo foram observadas duas transições sólido-sólido antes da fusão do composto. A figura 8.21, no capítulo 8, apresenta os termogramas de DSC que caracterizam os diferentes polimorfos deste isómero, obtidos por sublimação e por recristalização em etanol.

Na tabela 6.4 são apresentados os detalhes das experiências calorimétricas dos isómeros monoclorados do benzonitrilo.

**Tabela 6.4.** Resultados experimentais de DSC dos isómeros monoclorados do benzonitrilo.

Exp. #	Pico	$A \cdot m^{-1}$ $\mu V \cdot s^{-1} \cdot mg^{-1}$	$T_{onset}$ K	$\Delta T_{corr}$ K	$T_{trans}$ K	$\Delta_{trans} H_m^o(T_{trans})$ $kJ \cdot mol^{-1}$
2-Clorobenzonitrilo						
1	---	1192.0	315.97	1.426	317.40	17.90
2	---	1167.2	316.41	1.427	317.84	17.53
3	---	1172.4	316.16	1.426	317.59	17.61
4	---	1133.3	315.00	1.425	316.42	17.02
3-Clorobenzonitrilo						
1	---	1258.4	309.15	1.422	313.98	18.90
2	---	1278.2	309.21	1.422	314.04	19.20
3	---	1225.6	309.23	1.422	314.06	18.41
4	---	1222.5	309.26	1.422	314.09	18.36



.../...

4-Clorobenzonitrilo						
1	1	77.78	342.37	1.453	344.40	1.2
	2	1239.0	362.00	1.463	363.46	18.61
2	1	79.91	342.37	1.453	343.82	1.2
	2	1242.6	362.11	1.464	363.57	18.66
3	1	1237.9	362.23	1.464	363.69	18.59
4	1	80.17	340.46	1.451	341.91	1.2
	2	1212.6	361.65	1.463	363.11	18.21
5	1	1215.3	361.97	1.463	363.43	18.25
	2	79.91	340.30	1.451	341.75	1.2
6	1	1225.9	362.02	1.463	363.48	18.41

Nas experiências número 1 e 2 do 4-clorobenzonitrilo foram utilizadas amostras de composto sublimado e a experiência 3 corresponde ao reaquecimento da experiência 2. As experiências 4 e 5 foram realizadas utilizando amostras de composto recristalizado em etanol. A experiência 6 corresponde ao reaquecimento da experiência 5. A transição III, na figura 8.21, consiste na fusão do composto. A transição I tem uma temperatura média de  $\langle T_{\text{trans}}(\text{I}) \rangle = (341.8 \pm 0.4) \text{ K}$  e a transição II apresenta  $\langle T_{\text{trans}}(\text{II}) \rangle = (344.1 \pm 0.2) \text{ K}$ .

As entalpias molares de fusão padrão, à temperatura de referência de 298.15K, apresentadas na tabela 6.5, foram calculadas através das expressões (6.9) e (6.11), utilizando um valor para a variação da capacidade calorífica molar padrão, a pressão constante, de fusão,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{I}} C_{p,m}^{\circ}$ , de  $(30.1 \pm 11.3) \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Este valor foi calculado pela diferença das capacidades caloríficas molares padrão, à pressão padrão, entre os estados líquido e cristalino, aplicando a expressão (6.16) com os respectivos parâmetros de Domalski e Hearing <sup>[7]</sup>, apresentados na tabela 6.1.

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CN}, \text{cr/l}) = 4 \times [\text{C}_B-(\text{H})(\text{C}_B)_2]_{\text{cr/l}} + [\text{C}_B-(\text{Cl})(\text{C}_B)_2]_{\text{cr/l}} + [\text{C}_B-(\text{CN})(\text{C}_B)_2]_{\text{cr/l}} \quad (6.16)$$

**Tabela 6.5.** Entalpias molares de fusão padrão ( $p^{\circ} = 0.1 \text{ MPa}$ ), à temperatura de fusão e a  $T = 298.15 \text{ K}$ , dos isômeros monoclorados do benzonitrilo.

Compostos	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{I}} H_m^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{I}} H_m^{\circ}(298.15 \text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
2-Clorobenzonitrilo	$317.5 \pm 0.6$	$17.6 \pm 0.4$	$17.0 \pm 0.4$
3-Clorobenzonitrilo	$314.1 \pm 0.1$	$18.7 \pm 0.4$	$18.2 \pm 0.4$
4-Clorobenzonitrilo	$363.5 \pm 0.2$	$18.5 \pm 0.2$	$16.5 \pm 0.8$

### 6.6.2.2. Compostos orgânicos bromados

Os resultados experimentais dos isómeros do bromobenzonitrilo encontram-se apresentados na tabela 6.6. Nos três isómeros não foram detetadas transições de fase antes do pico de fusão do respetivo isómero.

**Tabela 6.6.** Resultados experimentais dos isómeros monobromados do benzonitrilo, em DSC.

Exp. #	$\frac{A \cdot m^{-1}}{\mu V \cdot s^{-1} \cdot mg^{-1}}$	$\frac{T_{onset}}{K}$	$\frac{\Delta T_{corr}}{K}$	$\frac{T_{fus}}{K}$	$\frac{\Delta_{cr}^1 H_m^o(T_{fus})}{kJ \cdot mol^{-1}}$
2-Bromobenzonitrilo					
1	867.3	325.87	1.438	327.31	17.23
2	846.3	324.87	1.437	326.31	16.82
3	870.5	325.73	1.438	327.17	17.30
4	867.3	325.63	1.437	327.07	17.23
3-Bromobenzonitrilo					
1	789.4	311.21	1.420	312.63	15.69
2	839.5	311.18	1.420	312.60	16.68
3	858.4	311.25	1.420	312.67	17.06
4	829.1	311.26	1.420	312.68	16.47
4-Bromobenzonitrilo					
1	1048.4	382.47	1.466	383.94	20.83
2	1037.9	382.83	1.466	384.30	20.62
3	1025.4	382.99	1.466	384.46	20.38
4	1054.2	382.76	1.466	384.23	20.95

O valor da variação da capacidade calorífica molar padrão, a pressão constante, de fusão,  $\Delta_{cr}^1 C_{p,m}^o$ , utilizado no cálculo das entalpias molares de fusão padrão, a 298.15 K, apresentadas na tabela 6.7, foi de  $(41.4 \pm 11.3) J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ . Este valor foi calculado por aplicação da expressão (6.17) com os respetivos parâmetros de Domalski e Hearing <sup>[7]</sup>, apresentados na tabela 6.1.

$$C_{p,m}^o(Br-C_6H_4-CN, cr/l) = 4 \times [C_B-(H)(C_B)_2]_{cr/l} + [C_B-(Br)(C_B)_2]_{cr/l} + [C_B-(CN)(C_B)_2]_{cr/l} \quad (6.17)$$

**Tabela 6.7.** Entalpias molares de fusão padrão ( $p^{\circ} = 0.1\text{MPa}$ ), à temperatura de fusão e a  $T = 298.15\text{ K}$ , dos isómeros monobromados do benzonitrilo.

Compostos	$T_{\text{fus}}$ K	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15\text{K})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2-Bromobenzonitrilo	$327.1 \pm 0.4$	$17.2 \pm 0.2$	$16.0 \pm 0.3$
3-Bromobenzonitrilo	$312.65 \pm 0.04$	$16.6 \pm 0.6$	$16.0 \pm 0.6$
4-Bromobenzonitrilo	$384.3 \pm 0.2$	$20.7 \pm 0.2$	$17.2 \pm 0.7$

### 6.6.2.3. Compostos orgânicos iodados

Os resultados experimentais dos isómeros do iodobenzonitrilo encontram-se apresentados na tabela 6.8. Nos três isómeros não foram detetadas transições de fase antes do pico de fusão do respetivo isómero.

No cálculo das entalpias molares de fusão padrão, a  $298.15\text{ K}$ , dos compostos iodados (tabela 6.9) foi utilizado um valor da variação da capacidade calorífica molar padrão, a pressão constante, de fusão,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} C_{p,m}^{\circ}$ , de  $(33.4 \pm 11.3)\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Este valor foi calculado por aplicação da expressão (6.18) com os respetivos parâmetros de Domalski e Hearing <sup>[7]</sup>, apresentados na tabela 6.1.

$$C_{p,m}^{\circ}(\text{I-C}_6\text{H}_4\text{-CN, cr/l}) = 4 \times [\text{C}_B\text{-(H)(C}_B)_2]_{\text{cr/l}} + [\text{C}_B\text{-(I)(C}_B)_2]_{\text{cr/l}} + [\text{C}_B\text{-(CN)(C}_B)_2]_{\text{cr/l}} \quad (6.18)$$

**Tabela 6.8.** Resultados experimentais dos isómeros monoiodados do benzonitrilo, em DSC.

Exp. #	$\frac{A \cdot m^{-1}}{\mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}}$	$T_{\text{onset}}$ K	$\Delta T_{\text{corr}}$ K	$T_{\text{fus}}$ K	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2-Iodobenzonitrilo					
1	634.5	325.30	1.437	326.74	15.86
2	673.2	325.22	1.437	326.66	16.83
3	665.7	325.19	1.437	326.63	16.64
4	664.4	325.28	1.437	326.72	16.61
3-Iodobenzonitrilo					
1	609.9	311.58	1.420	313.00	15.25
2	571.7	311.92	1.421	313.34	14.29
3	599.7	311.87	1.421	313.29	14.99
4	605.9	311.83	1.421	313.25	15.15

.../...

4-Iodobenzonitrilo					
1	945.8	397.18	1.463	398.64	23.65
2	941.9	397.12	1.463	398.58	23.55
3	929.1	397.23	1.463	398.69	23.23
4	961.9	397.10	1.463	398.56	24.05

**Tabela 6.9.** Entalpias molares de fusão padrão ( $p^{\circ} = 0.1\text{MPa}$ ), à temperatura de fusão e a  $T = 298.15\text{ K}$  dos isómeros monoiodados do benzonitrilo.

Compostos	$T_{\text{fus}}$ K	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{I}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{cr}}^{\text{I}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15\text{K})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2-Iodobenzonitrilo	$326.7 \pm 0.1$	$16.6 \pm 0.1$	$15.7 \pm 0.2$
3-Iodobenzonitrilo	$313.3 \pm 0.2$	$15.1 \pm 0.4$	$14.6 \pm 0.4$
4-Iodobenzonitrilo	$398.61 \pm 0.06$	$23.6 \pm 0.3$	$20.2 \pm 0.9$

### 6.6.3. Compostos não halogenados

#### 6.6.3.1. Isómeros do dinitrobenzonitrilo

Semelhantemente aos isómeros halogenados do benzonitrilo, a rampa de aquecimento utilizada para cada dinitrobenzonitrilo estudado foi iniciada à temperatura de 298.15 K. Nenhuma transição de fase antes do pico de fusão foi detetada nos termogramas dos isómeros 2,4-, 2,6- e 3,5-dinitrobenzonitrilo. No isómero 3,4-dinitrobenzonitrilo observou-se duas transições sólido-sólido, I e II, antes da fusão do composto (transição III). A figura 8.33, no capítulo 8, apresenta os termogramas de DSC que caracterizam os diferentes polimorfos deste isómero.

Os resultados experimentais dos quatro isómeros do dinitrobenzonitrilo estão resumidos na tabela 6.10. No isómero 3,4-dinitrobenzonitrilo estão apresentados os resultados para cada pico obtido: pico 1 corresponde à transição I, pico 2 corresponde à transição II e o pico 3 corresponde a fusão do composto (transição III).

**Tabela 6.10.** Resultados experimentais de DSC dos isómeros de dinitrobenzonitrilo.

Exp. #	Pico	$\frac{A \cdot m^{-1}}{\mu V \cdot s^{-1} \cdot mg^{-1}}$	$\frac{T_{onset}}{K}$	$\frac{\Delta T_{corr}}{K}$	$\frac{T_{trans}}{K}$	$\frac{\Delta_{trans} H_m^o(T_{trans})}{kJ \cdot mol^{-1}}$
2,4-Dinitrobenzonitrilo						
1	---	934.9	375.24	1.466	376.71	19.71
2	---	936.1	375.33	1.466	376.80	19.73
3	---	946.8	375.33	1.466	376.80	19.96
4	---	947.5	375.45	1.466	376.92	19.98
2,6-Dinitrobenzonitrilo						
1	---	1295.4	419.95	1.449	421.40	27.31
2	---	1315.2	421.69	1.448	423.14	27.73
3	---	1316.1	420.09	1.449	421.54	27.75
4	---	1313.8	419.95	1.449	421.40	27.70
3,4-Dinitrobenzonitrilo						
1	1	31.70	352.19	1.459	350.73	0.67
	2	-14.59	353.82	1.460	352.36	-0.31
	3	837.01	361.17	1.463	359.71	17.65
2	1	32.75	352.19	1.459	350.73	0.69
	2	-10.27	353.82	1.460	352.36	-0.22
	3	853.97	361.21	1.463	359.75	18.00
3	1	84.51	353.05	1.460	351.59	1.78
	2	-9.02	353.05	1.460	353.32	-0.19
	3	858.29	361.15	1.463	359.69	18.09
4	1	137.35	353.79	1.460	352.33	2.90
	2	-14.51	356.12	1.461	354.66	-0.31
	3	846.72	361.29	1.463	359.83	17.85
3,5-Dinitrobenzonitrilo						
1	---	841.3	400.77	1.462	402.23	17.74
2	---	848.8	401.22	1.461	402.68	17.89
3	---	850.0	401.54	1.461	403.00	17.92
4	---	831.0	401.53	1.461	402.99	17.52

A entalpia molar de fusão padrão resulta da soma das áreas das transições I, II e III. Os valores da variação das capacidades caloríficas molares padrão, a pressão constante, de fusão,  $\Delta_{cr}^I C_{p,m}^o$ , utilizadas no cálculo das entalpias e entropias molares de fusão padrão, a  $T = 298.15$  K, apresentadas na tabela 6.11, foram de  $(64.6 \pm 11.3)$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> para os isómeros 2,4-, 2,6- e 3,5-dinitrobenzonitrilo e de  $(66.7 \pm 11.3)$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup> para o isómero 3,4-dinitrobenzonitrilo. Estes valores foram calculados por aplicação da expressão (6.19) com os respectivos parâmetros de Domalski e Hearing <sup>[7]</sup>, apresentados na tabela (6.1). Nessa expressão,  $a = 1$  e  $b = 0$  para o isómero 3,4-dinitrobenzonitrilo; e  $a = 0$  e  $b = 1$  para os isómeros 2,4-, 2,6- e 3,5-dinitrobenzonitrilo.

$$C_{p,m}^{\circ}((\text{NO}_2)_2\text{-C}_6\text{H}_3\text{-CN})_{\text{cr/l}} = 3 \times [\text{C}_B\text{-(H)(C}_B)_2]_{\text{cr/l}} + 2 \times [\text{C}_B\text{-(NO}_2\text{)(C}_B)_2]_{\text{cr/l}} + [\text{C}_B\text{-(CN)(C}_B)_2]_{\text{cr/l}} \\ + a \times [\text{o-(NO}_2\text{)} \cdots (\text{NO}_2)]_{\text{cr/l}} + b \times [\text{m-(NO}_2\text{)} \cdots (\text{NO}_2)]_{\text{cr/l}} \quad (6.19)$$

**Tabela 6.11.** Entalpias molares de fusão padrão ( $p^{\circ} = 0.1\text{MPa}$ ), à temperatura de fusão e a  $T = 298.15\text{ K}$ , dos isómeros do dinitrobenzonitrilo.

Compostos	$T_{\text{fus}}$ K	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{fus}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(298.15\text{K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
2,4-Dinitrobenzonitrilo	$376.8 \pm 0.1$	$19.8 \pm 0.1$	$14.8 \pm 0.9$
2,6-Dinitrobenzonitrilo	$421.5 \pm 0.8$	$27.7 \pm 0.2$	$19.7 \pm 1.4$
3,4-Dinitrobenzonitrilo	$359.7 \pm 0.1$	$19.1 \pm 2.2$	$15.4 \pm 2.3$
3,5-Dinitrobenzonitrilo	$402.8 \pm 0.4$	$17.8 \pm 0.2$	$11.0 \pm 1.2$

### 6.6.3.2. Isómeros do diidroxibenzonitrilo

A rampa de aquecimento nos estudos dos dois isómeros do diidroxibenzonitrilo foi iniciada à temperatura de  $298.15\text{ K}$ . Nenhuma transição de fase antes do pico de fusão foi detetada no composto 3,4-diidroxibenzonitrilo, ao contrário do isómero 3,5-diidroxibenzonitrilo que apresenta uma transição antes do pico de fusão (figura 8.42, capítulo 8). Os resultados experimentais dos dois isómeros estão resumidos na tabela 6.12.

**Tabela 6.12.** Resultados experimentais de DSC dos isómeros do diidroxibenzonitrilo.

Exp. #	Pico	$\frac{A \cdot m^{-1}}{\mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mg}^{-1}}$	$\frac{T_{\text{onset}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta T_{\text{corr}}}{\text{K}}$	$\frac{T_{\text{fus}}}{\text{K}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{l}} H_{\text{m}}^{\circ}(T_{\text{trans}})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
3,4-Diidroxibenzonitrilo						
1	---	1833.7	426.07	1.4437	424.63	---
2	---	1839.8	426.05	1.4437	424.61	---
3	---	1826.8	426.40	1.4434	424.96	---
4	---	1830.5	426.27	1.4435	424.83	---
3,5-Diidroxibenzonitrilo						
1	1	62.1	460.21	1.3990	458.81	0.92
	2	1743.7	463.75	1.3930	462.36	25.72
2	1	140.6	460.62	1.3983	459.22	2.07
	2	1693.4	463.91	1.3927	462.52	24.98

.../...

3,5-Diidroxibenzonitrilo – continuação						
3	1	46.8	460.75	1.3981	459.35	0.69
	2	1717.6	463.87	1.3928	462.48	25.34
4	1	52.5	460.37	1.3987	458.97	0.77
	2	1702.7	463.70	1.3931	462.31	25.12

No cálculo das entalpias e entropias molares de fusão padrão, à temperatura de referência de 298.15K, apresentadas na tabela 6.13, foi utilizado um valor da variação da capacidade calorífica molar padrão, a pressão constante, de fusão,  $\Delta_{cr}^l C_{p,m}^\circ$ , de  $(56.6 \pm 11.3)$  J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>. Este valor foi calculado pela diferença das capacidades caloríficas molares padrão, a pressão padrão, entre os estados líquido e cristalino, aplicando a expressão (6.20) com os respetivos parâmetros de Domalski e Hearing <sup>[7]</sup>, apresentados na tabela (6.1).

$$C_{p,m}^\circ((OH)_2-C_6H_3-CN)_{cr/l} = 3 \times [C_B-(H)(C_B)_2]_{cr/l} + 2 \times [O-(H)(C_B)]_{cr/l} + [C_B-(CN)(C_B)_2]_{cr/l} \quad (6.20)$$

**Tabela 6.13** Entalpias molares de fusão padrão ( $p^\circ = 0.1\text{MPa}$ ), à temperatura de fusão e a  $T = 298.15\text{ K}$ , dos isómeros de diidroxibenzonitrilo.

Compostos	$T_{fus}$ K	$\Delta_{cr}^l H_m^\circ(T_{fus})$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta_{cr}^l H_m^\circ(298.15\text{K})$ kJ·mol <sup>-1</sup>
3,4-Diidroxibenzonitrilo	424.7 ± 0.2	27.0 ± 0.1	14.8 ± 0.9
3,5-Diidroxibenzonitrilo	462.4 ± 0.1	26.5 ± 0.8	19.7 ± 1.4

## Referências

- [1] J.A. Martinho Simões, M.E. Minas da Piedade, *Molecular Energetics: Consensed-Phase Thermochemical Techniques*, Oxford, University Press, **2008** (Capítulo 12).
- [2] W. Hemminger, S.M. Sarge, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and practice*, Editor: M.E. Brown, vol.1, Elsevier, Nova Iorque, **1998** (Capítulo 1).
- [3] G. Hohne, W. Hemminger, H.-J. Flammersheim, *Differential Scanning Calorimetry: An Introduction for Practitioners*, Springer-Verlag, Berlin, **1996** (capítulo 5).
- [4] R. Sabbah, A. Xu-wu, J.S. Chickos, M.L. Planas Leitão, M.V., Roux, L.A. Torres, *Thermochim. Acta*, **1999**, 331, 93-204.

- [5] G. D. Gatta, M. J. Richardson, S. M. Sarge, S. Stølen, *Pure Appl. Chem.*, **2006**, 78, 1455-1476.
- [6] W. Hemminger, S.M. Sarge, *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry: Principles and practice*, Editor: M.E. Brown, vol.1, Elsevier, Nova Iorque, **1998** (Capítulo 4).
- [7] E.S. Domalski, E.D. Hearing, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1993**, 22, 805-1159.
- [8] F.D. Rossini, *Experimental Thermochemistry*, editor: F.D.Rossini, vol. 1, Interscience, New York, **1956** (Capítulo 14).
- [9] G. Olofsson, *Experimental Chemical Thermodynamics*, editores: S. Sunner; M. Månson, vol. 1, Pergamon Press, Oxford, **1979** (Capítulo 6).
- [10] DSC 141, User Manual, Setaram.
- [11] Purge Gas Recommendations for use in Modulated DSC, Thermal Application Note, Thermal Analysis & Rheology, TA instruments.



# **QUÍMICA COMPUTACIONAL**



## **CAPÍTULO 7**



## 7. Química computacional

O estudo computacional vem complementar o estudo experimental da energética dos derivados halogenados e não-halogenados do benzonitrilo. Neste capítulo são introduzidos os fundamentos básicos da mecânica quântica, os diferentes conjuntos funções de base e os métodos *ab initio* e pós-Hartree-Fock, usados no estudo desenvolvido. Os resultados computacionais são apresentados para cada grupo de derivados do benzonitrilo.

### 7.1. Equação de Schrödinger

A mecânica quântica estuda sistemas físicos de pequenas dimensões, baseando-se na descrição matemática de sistemas moleculares em termos de núcleos atômicos e da distribuição de eletrões.

A expressão (7.1) representa a equação de Schrödinger independente do tempo, aplicada num sistema molecular ou atômico isolado, dependendo apenas das coordenadas das partículas carregadas.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (7.1)$$

Num estado, cujas coordenadas (x,y,z) de todos os componentes do sistema se encontram fixas, denominado de estado estacionário, a cada função de onda,  $\Psi$ , corresponde apenas um valor de energia do sistema,  $E$ . Em mecânica quântica determina-se a probabilidade de encontrar um eletrão na densidade eletrónica descrita pela região do espaço,  $\Psi^2$ . O parâmetro  $\hat{H}$ , designado de operador Hamiltoniano, pode ser decomposto de acordo com a expressão (7.2), contabilizando a energia cinética dos núcleos e dos eletrões do sistema, (7.3), através do operador  $\hat{T}$ , e a energia potencial,  $\hat{V}$ , para as interações repulsivas eletrão-eletrão e núcleo-núcleo, e atrativas núcleo-eletrão, (7.4).

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (7.2)$$

$$\hat{T} = \hat{T}_{\text{núcleos}} + \hat{T}_{\text{eletrões}} \quad (7.3)$$

$$\hat{V} = \hat{V}_{\text{eletrão-eletrão}} + \hat{V}_{\text{núcleo-núcleo}} + \hat{V}_{\text{núcleo-eletrão}} \quad (7.4)$$

## 7.2. Aproximações na resolução da equação de Schrödinger

A resolução analítica da equação de Schrödinger torna-se extremamente complicada para sistemas que envolvam um número de eletrões superior ao da molécula de hidrogénio, sendo necessário introduzir várias aproximações referidas em seguida.

### 7.2.1. Aproximação de Born-Oppernheimer

Como as massas dos núcleos são superiores às massas dos eletrões e dado que estes se movem com velocidades muito superiores às dos núcleos, a aproximação Born-Oppernheimer considera os núcleos com coordenadas em relação aos eletrões e resolve a equação de Schrödinger apenas para os eletrões. Esta aproximação permite simplificar as expressões (7.2), (7.3) e (7.4), na expressão (7.5).

$$\hat{H} = \hat{T}_{\text{eletrões}} + \hat{V}_{\text{eletrão-eletrão}} + \hat{V}_{\text{núcleo-núcleo}} + \hat{V}_{\text{núcleo-eletrão}} \quad (7.5)$$

Este processo é repetido para as várias disposições espaciais (x,y,z) dos núcleos, originando a energia eletrónica,  $E_{\text{eletrónica}}$ , para cada geometria. O mínimo da  $E_{\text{eletrónica}}$  corresponde à geometria de equilíbrio da molécula.

A variação da  $E_{\text{eletrónica}}$  com a configuração espacial dos núcleos permite calcular a energia potencial dos núcleos,  $\hat{V}$ , da equação de Schrödinger e, posteriormente, a energia molecular vibracional e rotacional de cada estado eletrónico. Desta forma, a energia total,  $E_{\text{total}}$ , de um sistema é calculada a partir da expressão (7.6).

$$E_{\text{total}} = E_{\text{eletrónica}} + E_{\text{translacional}} + E_{\text{rotacional}} + E_{\text{vibracional}} \quad (7.6)$$

### 7.2.2. Efeitos relativísticos

A equação de Schrödinger admite que todos os eletrões no sistema apresentam a mesma massa, não considerando os efeitos relativísticos <sup>[1]</sup>. Esta aproximação é aceitável para sistemas constituídos por átomos leves mas falha para sistemas que contêm átomos pesados <sup>[2]</sup>. Em átomos de número atómico elevado (>54), os eletrões das camadas mais internas apresentam uma velocidade próxima da velocidade da luz, aumentando a sua massa. Estes eletrões ao interagir com os eletrões de valência aumentam a probabilidade

de mistura da densidade de elétrons de valência com os das camadas internas, contribuindo para erros significativos nas geometrias e energias dos sistemas.

### 7.2.3. Aproximação LCAO

Após a aproximação de Born-Oppernheimer, a energia  $E$  e a função de onda,  $\Psi$ , são duas incógnitas da equação de Schrödinger, (7.1). Desta forma, a função de onda de cada orbital molecular,  $\Psi_{\text{MO}}$ , pode ser calculada a partir de uma aproximação designada Combinação Linear de Orbitais Atômicas, LCAO, sigla do inglês *Linear Combination of Atomic Orbitals*. Como o nome desta aproximação sugere, as orbitais moleculares resultam da combinação linear de um número finito de orbitais atômicas para cada átomo,  $\phi_i$ , utilizando um coeficiente,  $c_{ij}$ , ajustado para cada orbital atômica,  $j$ , da respetiva orbital molecular,  $i$ .

$$\Psi_{\text{MO}} = \sum_{j=1}^n c_{ij} \cdot \phi_j \quad (7.7)$$

### 7.3. Conjuntos de funções de base

Uma orbital atômica,  $\phi_i$ , é matematicamente descrita por uma função de base. Consequentemente, as orbitais moleculares descritas recorrendo à expressão (7.7), resultam da combinação de um conjunto de funções de base e de um ajuste iterativo do coeficiente  $c_{ij}$ , de modo a obter um mínimo de energia,  $E$ .

Inicialmente, as orbitais atômicas eram descritas por funções de base do tipo de Slater <sup>[3]</sup> (STO, da sigla do inglês *Slater-Type Orbitals*), descrevendo corretamente sistemas moleculares diatômicos <sup>[3,4]</sup>. Com a aplicação de métodos computacionais a sistemas com um maior número de átomos, o uso de funções de base STO exigia a integração de um grande número de funções matemáticas, tornando o cálculo das orbitais moleculares num processo moroso. Por este motivo, cada orbital calculada por uma função de base STO foi aproximada através do uso de várias funções gaussianas (GTO, sigla do inglês *Gaussian-Type Orbital*), que são mais fáceis de resolver matematicamente.

Pople e seus colaboradores <sup>[5,6]</sup> introduziram as funções de base de valência separada (do inglês, *split valence basis sets*), permitindo alterar o tamanho das orbitais atômicas de valência. A função de base apresentada na expressão (7.8) é um exemplo deste tipo de funções de base, em que as orbitais atômicas de uma molécula são descritas

por seis funções GTO, significando o termo 311 que cada orbital de valência se encontra dividida em três partes descritas por funções GTO: a parte interna é descrita por três funções, a parte central é descrita por uma função e a parte periférica é descrita por outra função.

$$6-311\text{ G} \quad (7.8)$$

Através da nomenclatura "+" ou "++", podem adicionar-se à expressão (7.8) funções difusas (do inglês *diffuse basis set*) que permitem às orbitais atômicas ocuparem uma região maior. Este tipo de funções visam melhorar a representação de sistemas cujos eletrões se encontram a distâncias relativamente longe do núcleo.

$$6-311\text{ G}++(\text{d,p}) \quad (7.9)$$

Na expressão (7.9), o primeiro "+" refere-se às funções difusas das orbitais *s* e *p* dos átomos do segundo e terceiro período e o segundo "+" diz respeito às funções difusas das orbitais *s* dos átomos de hidrogénio do sistema.

Apesar das funções de base de valência separadas e difusas permitirem alterar o tamanho das orbitais atômicas, a sua descrição pode ser melhorada com a introdução de funções polarizáveis (do inglês *polarized basis set*), conforme é apresentado na expressão (7.10).

$$6-311\text{ G}(\text{d,p}) \quad (7.10)$$

Estas funções polarizáveis permitem melhorar a descrição da distorção da carga, adicionando funções *d* aos átomos do segundo e terceiro período, podendo posteriormente aumentar o grau de complexidade através de funções 2d, 3d, df, 2df ou 3df. A expressão (7.10) também indica a adição de funções polarizáveis *p* ao átomo de hidrogénio, podendo igualmente aumentar o seu grau de complexidade: 2p, 3p, pd, 2pd, 3pd.

Huzinaga e Dunning <sup>[7-9]</sup> introduziram as funções de correlação consistente (do inglês, *correlation-consistent basis set*) permitindo incluir efeitos da correlação eletrónica. Na expressão (7.11) encontra-se a sua forma genérica, em que o termo *cc-p* designa-se por correlação consistente polarizável e o *V* indica que se tratam apenas de funções de base de valência. O nível de polarização das funções é indicado por *X*, podendo ser dupla (D), tripla (T) ou até um nível superior. O termo *aug* significa que foram adicionadas funções difusas às orbitais de valência.

aug-cc-pVXZ

(7.11)

Em sistemas moleculares contendo átomos de elevada densidade eletrônica como metais de transição ou iodo, são utilizados pseudo-potenciais <sup>[10,11]</sup> (do inglês *pseudo-potencial* ou *effective potential*) como uma aproximação que permite "congelar" os elétrons da camada interna do átomo, permitindo ter em conta efeitos relativísticos, referidos anteriormente em (7.2.2), e reduzindo o tamanho das funções de base necessárias para descrever as orbitais atômicas.

## 7.4 Métodos *ab initio*

O termo *ab initio* provém do Latim e significa “do início”. Este tipo de método resulta diretamente dos princípios teóricos da química quântica, não dependendo de parâmetros experimentais. As aproximações que utilizam são de índole matemática. Nesta secção serão abordados os métodos *ab initio* utilizados neste trabalho.

### 7.4.1. Hartree-Fock

O método Hartree-Fock (HF), também conhecido como método de campo auto-consistente (SCF, sigla do inglês *Self-Consistent Field Method*), foi o primeiro método *ab initio* baseado na função de onda.

Para sistemas moleculares, o método de Hartree-Fock calcula uma função de onda aproximada considerando a equação de Schrödinger do sistema como um somatório de várias equações de Schrödinger de apenas um elétron. Desta forma, este método distribui a totalidade dos elétrons do sistema em estudo por cada orbital atômica, calculando para cada orbital a respetiva função de onda, utilizando a equação (7.7). Este método considera a interação repulsiva elétron-elétron, em que o movimento de cada elétron é coordenado pelo campo eletrostático criado pelos núcleos e pelo campo eletrostático médio de todos elétrons do sistema <sup>[12]</sup>. Com base nessa função de onda, a equação de Schrödinger é resolvida, determinando a sua energia. Num processo iterativo, novos coeficientes,  $c_{ij}$ , são determinados até que a energia convirja para um valor constante.

Dependendo do tipo de sistema, o método de Hartree-Fock pode ser aplicado na forma restrita ou não-restrita. Para sistemas com número ímpar de elétrons, como radicais, cátions ou aniões, ou quando as moléculas se afastam muito da geometria de equilíbrio, por exemplo, em processos de dissociação de uma ligação, o número de elétrons para cada momento angular de spin,  $+1/2$  e  $-1/2$ , não são iguais, o que implica que o emparelhamento

de eletrões não vai apresentar a mesma distribuição espacial. Nestes casos, a utilização do modo não-restrito permite otimizar a disposição dos eletrões durante a minimização da energia, sem qualquer restrição de simetria. Este método introduz um erro na energia calculada, denominado de contaminação de spin, que pode ser corrigido posteriormente de diferentes formas <sup>[12-14]</sup>. Em sistemas no estado fundamental, cujas moléculas se encontram na forma neutra e perto da geometria de equilíbrio, utiliza-se o modo restrito do método de Hartree-Fock. Como cada par de eletrões ocupa a mesma disposição espacial em orbitais simétricas, durante a minimização da energia do sistema os spins dos eletrões anulam-se, não havendo contaminação de spin <sup>[12-14]</sup>.

## 7.4.2. Métodos pós-Hartree-Fock

A limitação do método Hartree-Fock encontra-se na forma como descrevem o movimento e repulsão dos eletrões, ou seja, como quantificam a correlação eletrónica. No método de Hartree-Fock a avaliação da interação entre eletrões depende de um campo eletrostático médio criado por todos os eletrões do sistema. Esta aproximação introduz um erro significativo no cálculo de energias e das geometrias moleculares para sistemas ricos em eletrões pois, na realidade, a posição de cada eletrão está condicionada a cada instante pela posição que os restantes eletrões ocupam devido à repulsão entre eles, ou seja, o movimento dos eletrões está correlacionado. Por outras palavras, os métodos pós-Hartree-Fock avaliam a correlação eletrónica dinâmica.

Nos métodos designados de pós-Hartree-Fock a energia real do sistema,  $E_{\text{exa}}$ , resulta da energia determinada pelo método Hartree-Fock,  $E_{\text{HF}}$ , juntamente com a energia de correlação eletrónica,  $E_{\text{corr}}$  <sup>[15]</sup>.

$$E_{\text{exa}} = E_{\text{HF}} + E_{\text{corr}} \quad (7.12)$$

Na prática, a descrição da energia de correlação eletrónica,  $E_{\text{corr}}$ , pelos métodos pós Hartree-Fock com um nível de precisão elevado implica o uso de conjuntos de funções de base grandes.

### 7.4.2.1. Teoria de perturbação de Møller-Plesset

A teoria de perturbação de Møller-Plesset <sup>[16]</sup> consiste no cálculo da energia total de um sistema, adicionando pequenas correções energéticas, por outras palavras, perturbações, à energia determinada pelo método Hartree-Fock.



A energia calculada em MPn,  $E(\text{MPn})$ , resulta na soma da energia de ordem zero,  $E_{\text{MP}}^{(0)}$ , primeira ordem,  $E_{\text{MP}}^{(1)}$ , e da n-éssima ordem,  $E_{\text{MP}}^{(n)}$ .

$$E(\text{MP2}) = E_{\text{MP}}^{(0)} + E_{\text{MP}}^{(1)} + \sum_{n \geq 2} E_{\text{MP}}^{(n)} \quad (7.13)$$

A energia determinada pelo método de Hartree-Fock corresponde à energia de ordem zero e de primeira ordem,  $E_{\text{MP}}^{(0)}$  e  $E_{\text{MP}}^{(1)}$ , respetivamente, sendo uma boa aproximação para sistemas com baixa correlação eletrónica [17]. Para melhorar a energia de Hartree-Fock é necessário adicionar mais termos energéticos,  $E_{\text{MP}}^{(n)}$ , onde  $n \geq 2$ .

A teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem, MP2, é o método *ab initio* mostra um bom equilíbrio entre o tempo de computação e a melhor descrição da correlação eletrónica em relação a outros métodos computacionais.

#### 7.4.2.2. Teoria dos conjuntos acoplados

A teoria dos conjuntos acoplados, CC (sigla do inglês, *Coupled Cluster*) é um método *ab initio* pós-Hartree-Fock, permitindo um tratamento muito exato da correlação eletrónica [18,19]. Este método baseia-se na excitação virtual dos eletrões das orbitais ocupadas para as orbitais não-ocupadas sempre que ocorre alguma interação entre os eletrões.

À semelhança da teoria de Møller-Plesset, a teoria dos conjuntos acoplados também pode ser expandida por várias ordens de energias, dependendo do número de eletrões que são excitados. Quando dois eletrões são excitados após a sua interação, a excitação denomina-se dupla e é descrita por CCSD (do inglês *Coupled Cluster Singles and Doubles*). Quando dois eletrões interagem pode haver um terceiro a interagir com eles promovendo uma excitação tripla, sendo descrita pelo método CCSDT (do inglês *Coupled Cluster Singles, Doubles and Triples*). O tempo de computação do CCSDT pode ser reduzido calculando as excitações triplas utilizando a teoria de perturbação de Møller-Plesset, CCSD(T), sem introduzir erros significativos da energia [17].

A teoria de configuração-interação quadrática (QCI, sigla do inglês *Quadratic Configuration Interaction*) apesar de utilizar algoritmos de cálculo diferentes da teoria dos conjuntos acoplados para as excitações simples e duplas, e triplas calculadas através da teoria de perturbação de Møller-Plesset (QCISD(T)) [20], prevê a correlação eletrónica dinâmica com uma exatidão semelhante ao CCSD(T).

## 7.5. Teoria do funcional de densidade

A teoria do funcional de densidade (DFT, sigla do inglês *Density Functional Theory*) é uma alternativa aos métodos *ab initio*, em que a energia de um sistema é calculada a partir da densidade eletrônica, em vez de ser utilizada uma função de onda. Baseando-se no teorema de Hohenberg-Kohn <sup>[21]</sup>, a teoria de DFT determina a densidade eletrônica no estado fundamental, através de funcionais de densidade. Os funcionais de densidade dividem a energia eletrônica em quatro parcelas: energia cinética dos elétrons, interação atrativa elétron-núcleo, interação repulsiva elétron-elétron e no termo permuta-correlação (termo do inglês *exchange-correlation*). Este último termo é determinado com recurso a métodos semi-empíricos, com base no ajuste a resultados experimentais, diminuindo o tempo de computação.

Neste trabalho, os cálculos efetuados com a teoria do funcional de densidade utilizam o B3LYP <sup>[22,23]</sup> como funcional de densidade. Em casos pontuais, recorreu-se também ao M06-2X <sup>[24]</sup> que possui um melhor desempenho do que o B3LYP quando aplicado a sistemas em as forças dispersivas assumam especial importância.

## 7.6. Métodos compósitos

Os métodos compósitos combinam vários métodos computacionais com diferentes níveis de correlação eletrônica e conjuntos de base com o objetivo de obter uma energia próxima da obtida através dos cálculos com maior custo computacional. Neste trabalho foram utilizados dois métodos derivados do método compósito designado de teoria de Gaussian-3 <sup>[25-27]</sup>, G3 e G3MP2B3 <sup>[28]</sup>, estando as diferenças entre ambos apresentadas na tabela 7.1. O método G3MP2B3 é uma variação do método G3, em que as geometrias e as energias vibracionais a  $T = 0$  K são calculadas utilizando a teoria do funcional de densidade, DFT, com o funcional de densidade B3LYP. Os métodos G3 utilizam conjuntos de funções de bases que descrevem corretamente moléculas constituídas por átomos do primeiro e segundo período <sup>[25,27,28]</sup>.

As entalpias de ambos os métodos calculadas a  $T = 0$  K foram corrigidas termicamente para  $T = 298.15$  K, introduzindo as contribuições vibracionais, rotacionais, translacionais o termo *PV*.

**Tabela 7.1.** Componentes dos cálculos de G3 e G3MP2B3.

Componentes	G3	G3MP2B3
Geometria	MP2(Full)/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)
Nível de teoria mais elevado	QCISD(T)/6-31G(d)	QCISD(T)/6-31G(d)
Extrapolação de funções difusas	MP4/6-31+G(d) – MP4/6-31G(d)	MP2/6-31+G(d) – MP2/6-31G(d)
Extrapolação de funções polarizáveis	MP4/6-31G(2df,p) – MP4/6-31G(d)	MP2/6-31G(2df,p) – MP2/6-31G(d)
Extrapolação extra com MP2	Sim	Sim
Extrapolação para o limite de HF	Não	Não
Energia vibracional do ponto zero	HF/6-31G(d)	B3LYP/6-31G(d)

## 7.7. Resultados computacionais

Os cálculos computacionais utilizados para prever as propriedades termodinâmicas dos compostos estudados neste trabalho, foram realizados com o programa Gaussian 03<sup>[29]</sup>, exceto nos cálculos com o método M06-2X que foram realizados com o programa Gaussian 09<sup>[30]</sup>.

### 7.7.1. Previsão de entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso

As tabelas 7.2 a 7.9 apresentam os valores das entalpias, no estado gasoso, determinadas computacionalmente, para  $T = 298.15$  K,  $H(298.15\text{K})$ . Estes valores resultam das respectivas entalpias, no estado gasoso, a  $T = 0$  K, posteriormente corrigidas para  $T = 298.15$  K, introduzindo as contribuições vibracionais, rotacionais e translacionais, correspondendo à energia térmica e à sua conversão em entalpia.

Os valores de  $H(298.15\text{K})$  serão utilizados no cálculo das entalpias de reações de trabalho, apresentadas no capítulo 8.

**Tabela 7.2.** Entalpias, no estado gasoso, para os derivados fluorados do benzonitrilo, calculadas computacionalmente utilizando os métodos G3MP2B3 e MP2/cc-pVTZ.

Compostos	$H(298.15K)$ Hartree		
	G3MP2B3	B3LYP/6-311++G(2d,2p)	MP2/cc-pVTZ
Benzeno	-231.835136	-232.215058	-231.623334
Benzonitrilo	-323.968788	-324.482912	-323.708295
Fluorobenzeno	-330.999161	-331.493652	-330.760309
1,2-Difluorobenzeno	-430.156199	-430.764716	-429.889952
1,3-Difluorobenzeno	-430.161976	-430.770853	-429.896189
1,4-Difluorobenzeno	-430.160941	-430.769933	-429.895141
2-Fluorobenzonitrilo	-423.129042	-423.757206	-422.841631
3-Fluorobenzonitrilo	-423.130739	-423.759172	-422.843580
4-Fluorobenzonitrilo	-423.131756	-423.760404	-422.844223
2,3-Difluorobenzonitrilo	-522.284311	-523.026332	-521.969886
2,4-Difluorobenzonitrilo	-522.291002	-523.033612	-521.976689
2,5-Difluorobenzonitrilo	-522.288925	-523.031444	-521.974966
2,6-Difluorobenzonitrilo	-522.288328	-523.030464	-521.974106
3,4-Difluorobenzonitrilo	-522.286934	-523.029401	-521.972409
3,5-Difluorobenzonitrilo	-522.291587	-523.034222	-521.977840

**Tabela 7.3.** Entalpias, no estado gasoso, para os derivados clorados do benzonitrilo, calculadas computacionalmente utilizando os métodos G3MP2B3, B3LYP/6-311++G(2d,2p) e MP2/cc-pVTZ.

Compostos	$H(298.15K)$ Hartree		
	G3MP2B3	B3LYP/6-311++G(2d,2p)	MP2/cc-pVTZ
Benzeno	-231.835136	-232.215058	-231.623334
Benzonitrilo	-323.968788	-324.482912	-323.708295
Clorobenzeno	-690.999268	-691.848257	-690.750238
1,2-Diclorobenzeno	-1150.159946	-1151.476083	-1149.872541
1,3-Diclorobenzeno	-1150.162190	-1151.479997	-1149.875974
1,4-Diclorobenzeno	-1150.162060	-1151.479990	-1149.875868
2-Clorobenzonitrilo	-783.129443	-784.1113250	-782.832208
3-Clorobenzonitrilo	-783.130801	-784.1136492	-782.833175
4-Clorobenzonitrilo	-783.131445	-784.1146353	-782.833911
2,3-Diclorobenzonitrilo	-1242.288831	-1243.737354	-1241.95419
2,4-Diclorobenzonitrilo	-1242.291309	-1243.742028	-1241.95706
2,5-Diclorobenzonitrilo	-1242.290529	-1243.741005	-1241.95619
2,6-Diclorobenzonitrilo	-1242.291897	-1243.738505	-1241.95537
3,4-Diclorobenzonitrilo	-1242.290561	-1243.740601	-1241.95571
3,5-Diclorobenzonitrilo	-1242.291897	-1243.743205	-1241.95718

**Tabela 7.4.** Entalpias, no estado gasoso, para os derivados bromados do benzonitrilo, calculadas computacionalmente utilizando os métodos B3LYP/6-311++, B3LYP/6-311++G(2d,2p) e MP2/cc-pVTZ.

Compostos	$H(298.15K)$ Hartree		
	B3LYP/6-311++	B3LYP/6-11++G(d,p)	MP2/cc-pVTZ
Benzeno	-232.144682	-232.205868	-231.623334
Benzonitrilo	-324.381171	-324.471959	-323.708295
Bromobenzeno	-2805.645812	-2805.757205	-2803.731044
2-Bromobenzonitrilo	-2897.877763	-2898.018179	-2895.813274
3-Bromobenzonitrilo	-2897.879906	-2898.020837	-2895.813952
4-Bromobenzonitrilo	-2897.880591	-2898.021718	-2895.814687

**Tabela 7.5.** Entalpias, no estado gasoso, para os derivados iodados do benzonitrilo, calculadas computacionalmente utilizando os métodos HF/ 6-31G(d):SBKJ-VDZ, B3LYP/6-31G(d): SBKJ-VDZ e MP2/6-31G(d): SBKJ-VDZ.

Compostos	$H(298.15K)$ Hartree		
	HF/ 6-31G(d) : SBKJ-VDZ	B3LYP/6-31G(d) : SBKJ-VDZ	MP2/6-31G(d) : SBKJ-VDZ
Benzeno	-230.590428	-232.142551	-231.351552
Benzonitrilo	-322.325496	-324.385728	-323.366252
Iodobenzeno	-241.220952	-242.980423	-242.002940
2-Iodobenzonitrilo	-332.948420	-335.215398	-334.010455
3-Iodobenzonitrilo	-332.952410	-335.218165	-334.011138
4-Iodobenzonitrilo	-332.952914	-335.218845	-334.011806

**Tabela 7.6.** Entalpias, no estado gasoso, para os derivados iodados do benzonitrilo, calculadas computacionalmente utilizando os métodos HF/ 6-31G(d):SBKJ-VDZ, B3LYP/6-31G(d): SBKJ-VDZ e MP2/6-31G(d): SBKJ-VDZ.

Compostos	$H(298.15K)$ Hartree		
	HF/ 6-31+G(2d,2p): SBKJ-VDZ	B3LYP/6-31+G(2d,2p): SBKJ-VDZ	MP2/6-31+G(2d,2p): SBKJ-VDZ
Benzeno	-230.617221	-232.167359	-231.469093
Benzonitrilo	-322.356195	-324.413922	-323.498197
Iodobenzeno	-241.242551	-243.003388	-242.117335
2-Iodobenzonitrilo	-332.974276	-335.242943	-334.139867
3-Iodobenzonitrilo	-332.977252	-335.245675	-334.140021
4-Iodobenzonitrilo	-332.977856	-335.246422	-334.140745

**Tabela 7.7.** Entalpias, no estado gasoso, para os derivados iodados do benzonitrilo, calculadas computacionalmente utilizando os métodos B3LYP/6-311G(d,p) e MP2/6-311G(d,p).

Compostos	$H(298.15K)$	
	Hartree	
	B3LYP/6-311G(d,p)	MP2/6-311G(d,p)
Benzeno	-232.203036	-231.472969
Benzonitrilo	-324.467257	-323.508339
Iodobenzeno	-7151.13445	-7147.913093
2-Iodobenzonitrilo	-7243.39338	-7239.945673
3-Iodobenzonitrilo	-7243.39616	-7239.946453
4-Iodobenzonitrilo	-7243.39688	-7239.947197

**Tabela 7.8.** Entalpias, no estado gasoso, para os isómeros do dinitrobenzonitrilo estudados, calculadas computacionalmente utilizando os métodos G3, G3MP2B3 e MP2/6-31+G(d,p).

Compostos	$H(298.15K)$		
	Hartree		
	G3	G3MP2B3	MP2/6-31+G(d,p)
Benzeno	-232.046729	-231.835110	-231.413378
Benzonitrilo	-324.255417	-323.968790	-323.423931
Nitrobenzeno	-436.463265	-436.133791	-435.425469
1,2-Dinitrobenzeno	-640.863329	-640.415579	-639.422622
1,3-Dinitrobenzeno	-640.874859	-640.427650	-639.431999
2-Nitrobenzonitrilo	-528.660715	-528.256302	-527.42605
3-Nitrobenzonitrilo	-528.667497	-528.263113	-527.430116
4-Nitrobenzonitrilo	-528.667649	-528.263479	-527.431804
2,4-Dinitrobenzonitrilo	-733.069051	-732.547039	-731.429136
2,6-Dinitrobenzonitrilo	-733.060894	-732.538637	-731.423099
3,4-Dinitrobenzonitrilo	-733.064262	-732.541767	-731.425849
3,5-Dinitrobenzonitrilo	-733.075149	-732.553212	-731.431624

**Tabela 7.9.** Entalpias, no estado gasoso, para os isómeros do diidroxibenzonitrilo estudados, calculadas computacionalmente utilizando os métodos G3MP2B3 e MP2/6-31+G(d,p).

Compostos	$H(298.15K)$	
	Hartree	
	G3MP2B3	MP2/6-31+G(d,p)
Benzeno	-231.835110	-231.413378
Benzonitrilo	-323.968790	-323.423931
Fenol	-306.986463	-306.451802
1,2-Diidroxibenzeno	-382.138607	-381.493923
1,3-Diidroxibenzeno	-382.138009	-381.491214
3-Hidroxibenzonitrilo	-399.119753	-398.463418
4-Hidroxibenzonitrilo	-399.120894	-398.463718
3,4-Diidroxibenzonitrilo	-474.272956	-473.505192
3,5-Diidroxibenzonitrilo	-474.270934	-473.501604

## 7.7.2. Aromaticidade

Neste trabalho foram aplicados vários métodos para avaliação da aromaticidade do anel benzénico do benzonitrilo com diferentes substituintes, com base em diferentes princípios.

### 7.7.2.1. Desvios químicos independentes dos núcleos, NICS

Os desvios químicos independentes dos núcleos, NICS (sigla do inglês *Nucleus-Independent Chemical Shifts*) avalia a aromaticidade com base nos desvios químicos provenientes de um campo magnético induzido pelas correntes aromáticas do anel geradas, por sua vez, por um campo magnético externo. O método de Schleyer *et al.* [31,32] define os sistemas aromáticos como sistemas que possuem desvios químicos negativos num ponto no centro geométrico do anel, enquanto os sistemas anti-aromáticos são caracterizados por desvios químicos positivos nesse mesmo ponto. Lima *et al.* [33], através do estudo da aromaticidade de isómeros do ácido aminometilbenzóico, concluiu que a conjugação entre os grupos funcionais se traduz em desvios químicos menos positivos, isto é, em valores de NICS menos aromáticos. Esta relação foi suportada por outros estudos efetuados recentemente [34,35].

O método original de Schleyer *et al.* [31] utiliza os desvios químicos isotrópicos,  $\sigma_{iso}$ , baseados na média dos tensores  $xx$ ,  $yy$  e  $zz$  de um átomo "fantasma" colocado,

estrategicamente, no centro geométrico do plano do anel benzénico,  $\sigma_{\text{iso}}(0 \text{ \AA})$ . Este valor representa a corrente induzida por eletrões  $\pi$ , assim como também a corrente referente à densidade eletrónica  $\sigma$ . Estudos realizados por Schleyer e seus colaboradores [36,37] mostraram que para moléculas planares, as contribuições da deslocalização eletrónica  $\sigma$  são minimizadas a uma distância de 1  $\text{\AA}$ , do centro geométrico no plano do anel, sendo os desvios químicos designados de  $\sigma_{\text{iso}}(1 \text{ \AA})$ . Corminboeuf *et al.* [38] provaram que em alguns sistemas moleculares, os desvios químicos medidos a 1  $\text{\AA}$  ainda apresentam interferências da densidade eletrónica  $\sigma$ , apresentando como alternativa os desvios químicos "fora-do-plano" [39],  $\sigma_{\text{zz}}$ , do inglês "out-of-plane". Esta abordagem baseia-se na contribuição apenas do tensor  $\text{zz}$ , perpendicular ao plano do anel, contendo a informação mais relevante para avaliar a aromaticidade de um anel.

Os cálculos teóricos foram realizados com o programa Gaussian 03 [29], partindo de uma geometria previamente otimizada. O procedimento GIAO [40,41] (sigla do inglês, *Gauge-Independent Atomic Orbital*) foi aplicado utilizando o método B3LYP/6-311++G(2df,2p).

Os resultados obtidos (os desvios químicos isotrópicos,  $\sigma_{\text{iso}}$ , e os desvios químicos considerando o tensor  $\text{zz}$ ,  $\sigma_{\text{zz}}$ , no centro geométrico do plano do anel benzénico e 1  $\text{\AA}$  acima desse plano) para os isómeros monohalogenados, difluoro- e diclorobenzonitrilos, assim como para os isómeros estudados do dinitrobenzonitrilo encontram-se apresentados nas tabelas 8.5, 8.21, 8.22 e 8.29, respetivamente. Para o cálculo dos desvios químicos dos compostos halogenados, as geometrias utilizadas foram aquelas otimizadas em MP2/cc-pVTZ, com exceção dos isómeros monoiodados, cujas geometrias utilizadas foram otimizadas em MP2/6-31+G(2d,2p):SBKJ-VDZ. Apesar de serem níveis de teoria diferentes, não introduzem diferenças significativas nos resultados finais, podendo os valores obtidos ser comparáveis entre si.

### 7.7.2.2. Modelo de Aromaticidade baseado no Oscilador Harmónico, HOMA

O Modelo de Aromaticidade baseado no Oscilador Harmónico [42,43], HOMA (sigla do inglês *Harmonic Oscillator Model of Aromaticity*) utiliza os comprimentos de ligação entre átomos do anel como critério de avaliação da aromaticidade.

Com base num sistema de referência, o índice HOMA avalia a aromaticidade através da alternância dos comprimentos das ligações e da elongação dos comprimentos das ligações do anel relativamente ao seu valor médio. Posto isto, este índice pode ser decomposto em dois termos, EN e GEO, como demonstra a expressão (7.14). Como estes dois termos são independentes, é possível avaliar qual das contribuições é mais relevante para a diminuição da aromaticidade.



$$\text{HOMA} = 1 - \text{EN} - \text{GEO} \quad (7.14)$$

O termo GEO, calculado através da expressão (7.15), considera a distância de cada ligação individual,  $R_i$ , relativamente à distância média das  $n$  ligações que formam o anel,  $R_{\text{med}}$ , avaliando a alternância das ligações do anel aromático. Julg *et al.* <sup>[44]</sup> mostrou que a aromaticidade de um anel diminui com o aumento da alternância entre ligações.

$$\text{GEO} = \frac{\alpha}{n} \cdot \sum (R_{\text{med}} - R_i)^2 \quad (7.15)$$

O termo EN avalia a elongação das ligações do anel benzénico por comparação do comprimento de ligação médio,  $R_{\text{med}}$ , com um valor ótimo para uma molécula aromática com uma densidade eletrónica  $\pi$  totalmente deslocalizada,  $R_{\text{opt}}$ , como mostra a expressão (7.16). Neste trabalho, utilizou-se um valor de 0.1388 nm <sup>[43]</sup> para o comprimento de ligação C–C ótimo,  $R_{\text{opt}}$ .

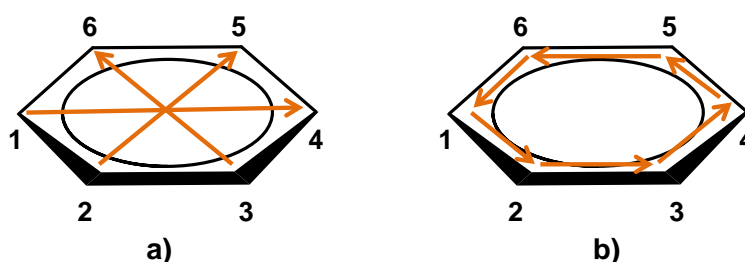
$$\text{EN} = \alpha (R_{\text{opt}} - R_{\text{med}})^2 \quad (7.16)$$

As expressões (7.15) e (7.16) utilizam uma constante empírica,  $\alpha$ , responsável por obter um valor de HOMA nulo quando se tratam de estruturas hipotéticas de Kékulé num sistema aromático com ligações simples e duplas localizadas, ou um valor igual à unidade quando um sistema apresenta todas as suas ligações com comprimentos de ligação iguais ao valor ótimo,  $R_{\text{opt}}$ . Neste trabalho, utilizou-se  $\alpha(\text{C–C}) = 257.7$  <sup>[43]</sup>.

Neste trabalho, os valores de HOMA e respetivos termos encontram-se reunidos nas tabelas 8.7, 8.23, 8.24 e 8.30, do capítulo 8, para os isómeros monohalogenados, difluoro- e diclorobenzonitrilos e dinitrobenzonitrilos, respetivamente. As geometrias utilizadas nos isómeros monohalogenados foram otimizadas no nível de teoria MP2/cc-pVTZ, com exceção dos isómeros iodados, cuja geometrias resultam da otimização em MP2/6-31+G(2d,2p):SBKJ-VDZ. Ao contrário dos desvios químicos, a otimização das geometrias em diferentes níveis de teoria introduz erros significativos, não sendo possível, por este motivo, a comparação dos valores calculados de HOMA para os isómeros iodados com os restantes isómeros monohalogenados.

### 7.7.2.3. Índices de aromaticidade baseados densidade eletrônica molecular

A aromaticidade dos isômeros monohalogenados do benzonitrilo também foi avaliada pelo Índice de Deslocalização em *para* <sup>[45]</sup>, PDI (sigla do Inglês, *Para Delocalization Index*) e o Índice da Média de Dois Centros <sup>[46]</sup>, ATI (sigla do inglês *Average Two center Index*). Ambos utilizam a densidade eletrônica envolvida entre os átomos que constituem o anel, sendo esta calculada com base na teoria de Bader <sup>[47]</sup>, apenas diferindo na sequência de átomos utilizada.



**Figura 7.1.** Representação da sequência de átomos utilizadas no método a) PDI e b) ATI.

O Índice de Deslocalização em *para*, PDI, é calculado a partir da expressão (7.19), utilizando a média do índice de deslocalização entre dois átomos,  $\delta(A,B)$ , para o par de átomos do anel que se encontra em posição *para* entre si (figura 7.1, a)).

$$PDI = \frac{\delta(1,4) + \delta(2,5) + \delta(3,6)}{3} \quad (7.19)$$

O Índice da Média de Dois Centros, ATI, é calculado considerando a soma de todos índices de deslocalização entre dois átomos adjacentes,  $\delta(A,B)$ , (figura 7.1, b)), como representa a expressão (7.20).

$$ATI = \frac{1}{n} \sum_{A,B}^n \delta(A,B) \quad (7.20)$$

Todos os índices de deslocalização,  $\delta(A,B)$ , apresentados nas tabelas que se seguem, foram determinados utilizando o programa AIMAll <sup>48</sup>, a partir de geometrias otimizadas em MP2/cc-pVTZ para os isômeros fluorados, clorados e bromados, em MP2/6-311G(d,p), para os isômeros iodados e em MP2/6-31+G(d,p) para os quatro isômeros do dinitrobenzonitrilo. Os resultados finais dos métodos PDI e ATI encontram-se reunidos nas tabelas 8.8, 8.25, 8.26 e 8.30, no capítulo 8.

**Tabela 7.10.** Índice de deslocalização eletrônica entre o átomo A e B,  $\delta(A,B)$ , no anel benzênico dos isômeros monohalogenados do benzonitrilo. Todos os valores estão expressos u.a..

	2-Halobenzonitrilo	3-Halobenzonitrilo	4-Halobenzonitrilo
Isômeros Fluorados			
$\delta(C1,C2)$	1.119	1.177	1.180
$\delta(C2,C3)$	1.082	1.124	1.124
$\delta(C3,C4)$	1.127	1.123	1.124
$\delta(C4,C5)$	1.172	1.130	1.180
$\delta(C5,C6)$	1.166	1.121	1.121
$\delta(C1,C6)$	1.184	1.169	1.121
$\delta(C1,C4)$	0.05769	0.05601	0.05608
$\delta(C2,C5)$	0.05414	0.05149	0.05608
$\delta(C3,C6)$	0.05138	0.05348	0.05017
Isômeros Clorados			
$\delta(C1,C2)$	1.182	1.176	1.180
$\delta(C2,C3)$	1.118	1.123	1.121
$\delta(C3,C4)$	1.092	1.122	1.121
$\delta(C4,C5)$	1.135	1.141	1.180
$\delta(C5,C6)$	1.174	1.133	1.132
$\delta(C1,C6)$	1.163	1.169	1.132
$\delta(C1,C4)$	0.05258	0.05495	0.05461
$\delta(C2,C5)$	0.05584	0.05341	0.05461
$\delta(C3,C6)$	0.05233	0.05258	0.05128
Isômeros Bromados			
$\delta(C1,C2)$	1.183	1.176	1.179
$\delta(C2,C3)$	1.116	1.123	1.121
$\delta(C3,C4)$	1.099	1.122	1.121
$\delta(C4,C5)$	1.142	1.149	1.179
$\delta(C5,C6)$	1.173	1.140	1.138
$\delta(C1,C6)$	1.163	1.168	1.138
$\delta(C1,C4)$	0.05325	0.05507	0.05442
$\delta(C2,C5)$	0.05558	0.05420	0.05442
$\delta(C3,C6)$	0.05228	0.05273	0.05174
Isômeros Iodados			
$\delta(C1,C2)$	1.1695	1.1195	1.3975
$\delta(C2,C3)$	1.1476	1.1560	1.3217
$\delta(C3,C4)$	1.1054	1.1466	1.3216
$\delta(C4,C5)$	1.1126	1.1640	1.3976
$\delta(C5,C6)$	1.1792	1.1724	1.3665
$\delta(C1,C6)$	1.1589	1.1216	1.3666
$\delta(C1,C4)$	0.05162	0.05243	0.09460
$\delta(C2,C5)$	0.05486	0.05452	0.09460
$\delta(C3,C6)$	0.05361	0.05478	0.08888

**Tabela 7.11.** Índice de deslocalização eletrônica entre o átomo A e B,  $\delta$  (A,B), no anel benzênico dos isômeros difluoro edicloro dos do benzonitrilo. Todos os valores estão expressos em u.a..

Composto	$\delta$ (C1, C2)	$\delta$ (C2, C3)	$\delta$ (C3, C4)	$\delta$ (C4, C5)	$\delta$ (C5, C6)	$\delta$ (C1, C6)	$\delta$ (C1, C4)	$\delta$ (C2, C5)	$\delta$ (C3, C6)
2,3-Difluorobenzonitrilo	1.1867	1.1147	1.0849	1.0675	1.1610	1.1294	0.05015	0.05155	0.05220
2,4-Difluorobenzonitrilo	1.1866	1.1200	1.0807	1.1284	1.1172	1.1233	0.04985	0.05594	0.04894
2,5-Difluorobenzonitrilo	1.1355	1.1170	1.0826	1.1269	1.1194	1.1709	0.04618	0.05648	0.05306
2,6-Difluorobenzonitrilo	1.1306	1.0756	1.0756	1.1306	1.1701	1.1701	0.05115	0.05115	0.05283
3,4-Difluorobenzonitrilo	1.1737	1.1280	1.1180	1.1360	1.0621	1.1265	0.05429	0.05023	0.04856
3,5-Difluorobenzonitrilo	1.1262	1.1231	1.1231	1.1263	1.1199	1.1200	0.04978	0.04978	0.05142
2,3-Diclorobenzonitrilo	1.1755	1.1842	1.1445	1.1376	1.1830	1.1375	0.05096	0.05116	0.04934
2,4-Diclorobenzonitrilo	1.1218	1.1167	1.1177	1.0856	1.1176	1.1219	0.04859	0.05287	0.04977
2,5-Diclorobenzonitrilo	1.0843	1.0891	1.0908	1.0855	1.1253	1.1219	0.04984	0.05323	0.04888
2,6-Diclorobenzonitrilo	1.0990	1.1367	1.1325	1.1377	1.1365	1.1376	0.04934	0.05090	0.05090
3,4-Diclorobenzonitrilo	1.1689	1.1257	1.1264	1.1684	1.1246	1.1318	0.04832	0.05005	0.05320
3,5-Diclorobenzonitrilo	1.1296	1.1355	1.1749	1.1684	1.0953	1.1318	0.04988	0.05067	0.05067
2,4-Dinitrobenzonitrilo	1.1299	1.1363	1.0875	1.1131	1.1803	1.1254	0.04880	0.05008	0.04925
2,6-Dinitrobenzonitrilo	1.1640	1.1346	1.0824	1.0823	1.1346	1.1640	0.05110	0.05066	0.05128
3,4-Dinitrobenzonitrilo	1.1214	1.1767	1.1197	1.1219	1.1354	1.0869	0.05200	0.05067	0.05300
3,5-Dinitrobenzonitrilo	1.1348	1.1407	1.1290	1.1286	1.1406	1.1348	0.04880	0.05008	0.04925

### 7.7.3. Análise das Orbitais Naturais de Ligação, NBO

A análise das Orbitais Naturais de Ligação <sup>[49]</sup>, NBO (sigla do Inglês *Natural Bond Orbital*) permite avaliar a interação direta entre as orbitais ligantes e anti-ligantes da molécula. Estas interações não-covalentes entre orbitais ligantes e anti-ligantes são quantificadas através da energia de interação de perturbação de segunda ordem <sup>[50]</sup>,  $\Delta E^{(2)}$ . As interações entre NBOs avaliadas neste trabalho foram calculadas através do programa NBO, versão 3.1 <sup>[51]</sup>.

Neste trabalho foi desenvolvido uma metodologia que permite quantificar o efeito indutivo (EI) de cada substituinte presente no anel benzénico dos isómeros monohalogendados. Atendendo ao carácter dador ou atraidor para cada efeito eletrónico, foi convencionado que o sentido positivo é aquele que segue o efeito eletrónico. Desta forma, o efeito indutivo do grupo ciano, EI(CN), resulta da soma das energias da interação das ligações sigma que seguem a direção do anel para a ligação C–N, descontando a essa soma todas as energias que apresentem uma interação na direção oposta:

$$\begin{aligned} \text{EI(CN)} = & \sigma_{\text{anel} \rightarrow \sigma_{\text{anel}}^*} + \sigma_{\text{anel} \rightarrow \sigma_{\text{C-C(N)}}^*} + \sigma_{\text{anel} \rightarrow \sigma_{\text{C-N}}^*} - \sigma_{\text{C-C(N)} \rightarrow \sigma_{\text{anel}}^*} \\ & - \sigma_{\text{C-C(N)} \rightarrow \sigma_{\text{C-N}}^*} - \sigma_{\text{C-N} \rightarrow \sigma_{\text{C-C(N)}}^*} - \sigma_{\text{C-N} \rightarrow \sigma_{\text{ring}}^*} - n_{\text{sN}} \rightarrow \sigma_{\text{C-C(N)}}^* \end{aligned} \quad (7.17)$$

O efeito indutivo do átomo de halogénio, EI(X), é calculado de forma semelhante:

$$\text{EI(X)} = \sigma_{\text{anel} \rightarrow \sigma_{\text{anel}}^*} + \sigma_{\text{anel} \rightarrow \sigma_{\text{C-X}}^*} - \sigma_{\text{C-X} \rightarrow \sigma_{\text{anel}}^*} - n_{\text{sX}} \rightarrow \sigma_{\text{anel}}^* \quad (7.18)$$

Nas tabelas (7.12) a (7.14) estão reunidas as interações aplicadas nas expressões (7.17) e (7.18) calculadas após a otimização das geometrias. Os NBOs de todos os isómeros monohalogendados foram calculados a partir das geometrias obtidas por MP2/cc-pVTZ, com exceção dos isómeros iodados, cujas geometrias foram obtidas a partir de MP2/6-31+G(2d,2p):SBKJ-VDZ. Os efeitos indutivos e mesoméricos para cada isómero são apresentados na tabela 8.4, no capítulo 8.

**Tabela 7.12.** Energias de interação de perturbação de segunda ordem associadas às ligações sigma dos isómeros monofluorados e monoclорados do benzonitrilo. Todos os valores estão expressos em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Composto	$\sigma_{\text{total}} \rightarrow \sigma^*$	$\sigma_{\text{anel}} \rightarrow \sigma^*$	$\sigma_{\text{anel}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-C(N)}}$	$\sigma_{\text{anel}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-N}}$	$\sigma_{\text{C-C(N)}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-N}}$	$\sigma_{\text{C-C(N)}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-C(N)}}$	$\sigma_{\text{C-N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-C(N)}}$	$\sigma_{\text{C-N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{anel}}$	$\sigma_{\text{anel}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-X}}$	$\sigma_{\text{C-X}} \rightarrow \sigma^*_{\text{anel}}$
Isómeros fluorados										
Benzonitrilo	345.12	130.21	58.78	43.71	31.69	46.14	30.4	4.19	---	---
Fluorobenzeno	172.58	115.89	---	---	---	---	---	---	43.63	13.06
2-Fluorobenzonitrilo	395.86	127.99	57.19	43.63	31.57	48.65	30.73	2.26	39.82	14.03
3-Fluorobenzonitrilo	396.36	116.85	57.61	43.12	32.11	44.21	33.24	2.14	41.99	13.1
4-Fluorobenzonitrilo	403.19	131.05	59.7	43.71	31.86	47.23	30.69	4.19	41.87	12.9
Isómeros clorados										
Benzonitrilo	345.12	130.21	58.78	43.71	31.69	46.14	30.4	4.19	---	---
Clorobenzeno	208.17	127.78	---	---	---	---	---	---	53.84	26.54
2-Clorobenzonitrilo	445.85	143.23	62.13	44.17	31.61	52.29	30.77	4.69	49.07	27.88
3-Clorobenzonitrilo	431.83	142.6	56.23	43.54	31.82	46.39	30.98	2.14	51.16	26.96
4-Clorobenzonitrilo	436.35	143.1	58.53	43.63	32.03	46.31	30.86	4.27	51.25	26.38

**Tabela 7.13.** Energias de interação de perturbação de segunda ordem associadas às ligações sigma dos isómeros monobromados e moniodados do benzonitrilo. Todos os valores estão expressos em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Composto	$\sigma_{\text{total}} \rightarrow \sigma^*$	$\sigma_{\text{anel}} \rightarrow \sigma^*$	$\sigma_{\text{anel}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-C(N)}}$	$\sigma_{\text{anel}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-N}}$	$\sigma_{\text{C-C(N)}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-N}}$	$\sigma_{\text{C-C(N)}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-C(N)}}$	$\sigma_{\text{C-N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-C(N)}}$	$\sigma_{\text{C-N}} \rightarrow \sigma^*_{\text{anel}}$	$\sigma_{\text{anel}} \rightarrow \sigma^*_{\text{C-X}}$	$\sigma_{\text{C-X}} \rightarrow \sigma^*_{\text{anel}}$
Isómeros bromados										
Benzonitrilo	345.12	130.21	58.78	43.71	31.69	46.14	30.4	4.19	---	---
Bromobenzeno	219.05	128.28	---	---	---	---	---	---	57.19	33.58
2-Bromobenzonitrilo	461.72	145.16	64.39	44.17	31.48	53.76	30.77	4.94	12.39	35.17
3-Bromobenzonitrilo	443.09	143.1	55.89	43.63	31.78	46.93	30.98	2.18	12.93	34.46
4-Bromobenzonitrilo	446.94	161.48	40.65	43.58	32.03	46.22	30.94	4.27	12.94	33.58
Isómeros iodados										
Benzonitrilo	303.96	117.31	56.52	44.88	22.36	39.1	23.78	0	---	---
Iodobenzeno	252.55	172.08	---	---	---	---	---	---	40.86	39.61
2-Iodobenzonitrilo	493.41	188.91	64.64	45.05	33.62	46.05	31.61	2.22	38.81	42.5
3-Iodobenzonitrilo	477.42	187.4	58.36	43.84	33.2	43.42	31.61	0	38.1	41.49
4-Iodobenzonitrilo	479.14	187.99	60.54	44.38	33.79	42.45	31.86	0	37.93	40.19

**Tabela 7.14.** Energias de interação de perturbação de segunda ordem associadas às interações dos pares de elétrons não-partilhados dos isômeros monohalogenados do benzonitrilo. Todos os valores estão expressos em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Composto	$n_{\text{N}} \rightarrow \sigma_{\text{C-C(N)}}^*$	$n_{\text{X}} \rightarrow \sigma_{\text{ring}}^*$
Isômeros fluorados		
Benzonitrilo	68.75	---
Fluorobenzeno	---	19.26
2-Fluorobenzonitrilo	67.91	19.22
3-Fluorobenzonitrilo	69.12	19.26
4-Fluorobenzonitrilo	68.96	19.34
Isômeros clorados		
Benzonitrilo	68.75	---
Clorobenzeno	---	26.04
2-Clorobenzonitrilo	69.88	27.17
3-Clorobenzonitrilo	69.04	26.33
4-Clorobenzonitrilo	69.04	26.96
Isômeros bromados		
Benzonitrilo	68.75	---
Bromobenzeno	---	25.79
2-Bromobenzonitrilo	70.42	27.26
3-Bromobenzonitrilo	69.04	26.21
4-Bromobenzonitrilo	69.08	26.96
Isômeros iodados		
Benzonitrilo	63.93	---
Iodobenzeno	---	9.38
2-Iodobenzonitrilo	55.35	8.79
3-Iodobenzonitrilo	56.44	9.21
4-Iodobenzonitrilo	56.44	9.80



### 7.7.4. Correção *Counterpoise*

Quando se estuda computacionalmente, com um conjunto de funções de base finito, um sistema constituído por duas moléculas separadas que interagem não-covalentemente entre si, os átomos de uma das duas moléculas podem ceder algumas funções de base à outra molécula, resultando numa maior correlação eletrónica e, consequentemente, numa falsa estabilização energética. Esta situação designa-se de erro da superposição de conjuntos de funções de base <sup>[52]</sup> (BSSE, do inglês *Basis Set Superposition Error*) e pode ser corrigido utilizando um método chamado *counterpoise* <sup>[52]</sup>.

Considerando um dímero AB, a energia de interação entre ambas moléculas,  $\Delta_{\text{int}}E(\text{AB})$ , pode ser definida através da expressão (7.21), em que  $E(\text{A})$  e  $E(\text{B})$  correspondem às energias dos monómeros calculadas com os respetivos conjuntos de funções de base.

$$\Delta_{\text{int}}E(\text{AB}) = E(\text{AB}) - E(\text{A}) - E(\text{B}) \quad (7.21)$$

O método *counterpoise* calcula a energia dos monómeros A e B, com o conjunto de funções de base do complexo e geometrias que adotam no dímero AB,  $E(\text{A, corr})$  e  $E(\text{B, corr})$ , respetivamente, resultando na correção  $\Delta_{\text{corr}}E(\text{A} + \text{B, corr})$ , apresentada na expressão (7.22).

$$\Delta_{\text{corr}}E(\text{A} + \text{B, corr}) = (E(\text{A, corr}) - E(\text{A})) + (E(\text{B, corr}) - E(\text{B})) \quad (7.22)$$

Desta forma, a energia de interação corrigida entre as moléculas A e B, no dímero AB, pode ser calculada da seguinte forma:

$$\Delta_{\text{int}}E(\text{AB,corr}) = E(\text{AB}) - E(\text{A}) - E(\text{B}) - \Delta_{\text{corr}}E(\text{A} + \text{B, corr}) \quad (7.23)$$

Neste trabalho, as energias de dimerização dos isómeros 2,6-dinitrobenzonitrilo e 3,5-dinitrobenzonitrilo derivam da energia calculada em M06-2X/aug-cc-pVTZ, corrigidas pelo método de *counterpoise*, apresentada na tabela 7.15. As geometrias foram otimizadas com o nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p). Os resultados encontram-se discutidos no capítulo 8.

**Tabela 7.15.** Energias eletrônicas usadas no cálculo de energias de dimerização dos isômeros 2,6-dinitrobenzonitrilo e 3,5-dinitrobenzonitrilo.

Sistema molecular	$E_{el}^0$ (M06-2X/aug-cc-pVTZ) Hartree
2,6-Dinitrobenzonitrilo	-733.4666417
3,5-Dinitrobenzonitrilo	-733.4839337
Dímero do 2,6-dinitrobenzonitrilo	-1466.954511
Dímero do 3,5-dinitrobenzonitrilo	-1466.977741

### 7.7.5. Barreira rotacional dos grupos nitro e hidroxilo.

As barreiras rotacionais dos grupos nitro e hidroxilos nos isômeros dinitrobenzonitrilo e dihidroxibenzonitrilo foram estimadas através das energias de rotação dos respectivos grupos funcionais em moléculas mais simples (tabela 7.16 a 7.20), cujas energias eletrônicas, apresentadas nas tabelas que se seguem, foram determinadas a partir das geometrias otimizadas no nível de teoria MP2/6-31+G(d,p).

**Tabela 7.16.** Energias eletrônicas resultantes da rotação interna do grupo nitro do nitrobenzeno.

Ângulo diedro / °	$E_{el}^0$ (298.15 K) Hartree
Nitrobenzeno	
0	-435.486177
15	-435.486221
30	-435.485911
45	-435.484814
60	-435.483088
75	-435.481320
90	-435.480444
105	-435.481320
120	-435.483088
135	-435.484814
150	-435.485911
165	-435.486221
180	-435.486177
195	-435.486221
210	-435.485911

.../...	
225	-435.484814
240	-435.483088
255	-435.481320
270	-435.480444
285	-435.481320
300	-435.483088
315	-435.484814
330	-435.485911
345	-435.486221
360	-435.486177

**Tabela 7.17.** Energias eletrônicas resultantes da rotação interna do grupo nitro do 2-nitrobenzonitrilo.

Ângulo diedro / °	$E_{el}^0(298.15\text{ K})$ Hartree
2-Nitrobenzonitrilo	
0.0	-527.471238
15.0	-527.471854
30.0	-527.472440
34.1	-527.472501
45.0	-527.472351
60.0	-527.471595
75.0	-527.470516
90.0	-527.469817
105.0	-527.470516
120.0	-527.471595
135.0	-527.472351
145.9	-527.472501
150.0	-527.472440
165.0	-527.471854
180.0	-527.471238
195.0	-527.471854
210.0	-527.472440
214.1	-527.472501
225.0	-527.472351
240.0	-527.471595
255.0	-527.470516
270.0	-527.469817
285.0	-527.470516

.../...	
300.0	-527.471595
315.0	-527.472351
325.9	-527.472501
330.0	-527.472440
345.0	-527.471854
360.0	-527.471238

**Tabela 7.18.** Energias eletrônicas resultantes da rotação interna do grupo nitro do 1,2-dinitrobenzeno.

Ângulo diedro / °	$E_{el}^o(298.15\text{ K})$ Hartree
1,2-Dinitrobenzeno	
0	-639.454790
15	-639.455889
30	-639.457231
43.2	-639.457964
45	-639.457874
60	-639.457552
75	-639.456367
90	-639.454676
105	-639.456367
120	-639.457552
135	-639.457874
136.8	-639.457964
150	-639.457231
165	-639.455889
180	-639.454790
195	-639.455889
210	-639.457231
223.2	-639.457964
225	-639.457874
240	-639.457552
255	-639.456367
270	-639.454676
285	-639.456367
300	-639.457552
315	-639.457874
316.8	-639.457964

.../...	
330	-639.457231
345	-639.455889
360	-639.454790

**Tabela 7.19.** Energias eletrônicas resultantes da rotação interna do grupo hidroxilo do fenol.

Ângulo diedro / °	$E_{el}^o(298.15\text{ K})$ Hartree
Fenol	
0	-306.562742
12	-306.562597
24	-306.562117
36	-306.561311
48	-306.560308
60	-306.559302
72	-306.558505
84	-306.558126
96	-306.558126
108	-306.558817
120	-306.559671
132	-306.560639
144	-306.561548
156	-306.562243
168	-306.562633
180	-306.562742
192	-306.562742
204	-306.562597
216	-306.562117
228	-306.561311
240	-306.560308
252	-306.559302
264	-306.558505
276	-306.558126
288	-306.558126
300	-306.558817
312	-306.559671
324	-306.560639
336	-306.561548
348	-306.562243
360	-306.562633

**Tabela 7.20** Energias eletrónicas resultantes da rotação interna do grupo hidroxilo do 1,2-dihidroxibenzeno.

Ângulo diedro / °	$E_{el}^o(298.15\text{ K})$ Hartree
1,2-Dihidroxifenol	
0	-381.608151
12	-381.608062
24	-381.607148
36	-381.605579
48	-381.603630
60	-381.601597
72	-381.599716
84	-381.598459
96	-381.597925
108	-381.598025
120	-381.598560
132	-381.599335
144	-381.600145
156	-381.600789
168	-381.601123
180	-381.601053
192	-381.601123
204	-381.600789
216	-381.600145
228	-381.599335
240	-381.598560
252	-381.598025
264	-381.597925
276	-381.598459
288	-381.599716
300	-381.601597
312	-381.603630
324	-381.605579
336	-381.607148
348	-381.608062
360	-381.608151

## Referências

- [1] I.N. Levine, *Physical Chemistry*, 6a edição, McGraw-Hill International Edition, Nova Iorque, **2009** (Capítulo 19).
- [2] P. PyyKKö, *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 563-594.
- [3] J.C. Slater, *Phys. Rev.*, **1930**, 36, 57-64.
- [4] E. Clementi, C.C.J. Rootham, M. Yoshimine, *Phys. Rev.*, **1962**, 127, 1618-1620.
- [5] J.S. Binkley, J.A. Pople, W.J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.*, **1980**, 102, 939-947.
- [6] W.J. Hehre, R. Ditchfield, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1972**, 56, 2257-2261.
- [7] S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.*, **1965**, 42, 1293-1302.
- [8] T.H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.*, **1970**, 53, 2823-2833.
- [9] T.H. Dunning Jr, *J. Chem. Phys.*, **1971**, 55, 716-724.
- [10] H. Hellmann, *J. Chem. Phys.*, **1935**, 3, 61.
- [11] P. Schwerdtfeger, *ChemPhysChem*, **2011**, 12, 3143-3155.
- [12] D. Young, *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real-World Problems*, John Wiley & Sons, USA, **2001** (Capítulo 3).
- [13] J. B. Foresman, Æ. FRISCH, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2ª Edição, Gaussian, Inc., Pittsburgh, **1996** (Capítulo 1).
- [14] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory*, Wiley, Sussex, Reino Unido, 2002 (Capítulo 4, 5, 8 e 13).
- [15] P.O. Löwdin, *Adv. Chem. Phys.* **1959**, 2, 207-322.
- [16] C. Møller, M.S. Plesset, *Phys. Rev.* 46 (1934) 618-622.
- [17] Livro da dinamarca, capítulo 5
- [18] J. B. Foresman, Æ. FRISCH, *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*, 2ª Edição, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1996 (Capítulo 6).
- [19] J.A. Pople, R. Krishnan, H.B. Schlegel, J.S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, 14, 545-560.
- [20] J.A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **1987**, 87, 5968-5975.
- [21] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **1964**, 136, B864-B871.
- [22] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.
- [23] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, M.J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623-11627.
- [24] Y. Zhao, D.G. Truhlar, *Theor. Chem. Acc.* 2008, 120, 215-241.
- [25] J.A. Pople, M. Head-Gordon, D.J. Fox, K. Raghavachari, L.A. Curtiss, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 5622-5629.
- [26] L.A. Curtiss, C. Jones, G.W. Trucks, K. Raghavachari, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1990**, 93, 2537-2545.
- [27] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, J.A. Pople, *J. Chem. Phys.*, **1998**, 109, 7764-7776.

- [28] A.G. Baloul, L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 7650-7657.
- [29] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr., T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J. M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. Gill, M.W. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian 03, revision C.02, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2004.
- [30] M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H.P. Hratchian, A.F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J.L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J.A. Montgomery, Jr., J.E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J.J. Heyd, E. Brothers, K.N. Kudin, V.N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J.C. Burant, S.S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J.E. Knox, J.B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, R.L. Martin, K. Morokuma, V.G. Zakrzewski, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, S. Dapprich, A.D. Daniels, Ö. Farkas, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian 09, Revision A.1, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [31] P.v.R. Schleyer; C. Maerker; A. Dransfeld; H. Jiao; N.J.R. Hommes *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317-6318.
- [32] Z. Chen; C.S. Wannere; C. Corminboeuf; R. Puchta; P.v.R. Schleyer *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3842-3888.
- [33] C.F.R.A.C. Lima, L.R. Gomes, L.M.N.B.F. Santos *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 10598-10603.
- [34] T.L.P. Galvão, M.D.M.C.Ribeiro da Silva, M.A.V.Ribeiro da Silva *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, *62*, 186-195.
- [35] M.A.V. Ribeiro da Silva, T.L.P. Galvão, I.M. Rocha, A.F.L.O.M. Santos *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *54*, 330-338.
- [36] P.v.R. Schleyer, M. Manoharan, Z. Wang. X.B. Kiran, H. Jiao, R. Puchta, N.J.v.E. Hommes *Org. Lett.* **2001**, *3*, 2465-2468.
- [37] P.v.R. Schleyer, M. Manoharan, H. Jiao, F. Stahl *Org. Lett.* **2001**, *23*, 3643-3646.



- [38] C. Corminboeuf, T. Heine, G. Seifert, P. v.R. Schleyer, J. Weber, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, 6, 273-276.
- [39] H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C.S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P.v.R. Schleyer *Org. Lett.* **2006**, 8, 863-866.
- [40] K. Wolinski, J.F. Hilton, P. Pulay, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251-8260.
- [41] J.R. Cheeseman, G.W. Trucks, T.A. Keith, M.J. Frisch, *J. Chem. Phys.* **1996**, 104, 5497-5509.
- [42] T.M. Krygowski *J. Chem. Inf: Comput. Sci.* **1993**, 33, 70-78.
- [43] T. M. Krygowsk, M. Cyranski, *Tetrahedron* **1996**, 52, 1713-1722.
- [44] A. Julg, P. Francois, *Theor. Chim. Acta* **1967**, 7, 249-259.
- [45] J. Poater, X. Fradera, M. Duran, M. Solà *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 400-406.
- [46] P. Bultinck, R. Ponec, S. Van Damme *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, 18, 706-718.
- [47] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, International Series of Monographs in Chemistry, vol. 22, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [48] AIMAll (Version 11.06.19), Keith, T. A., TK Gristmill Software, Overland Park KS, USA, **2011** (aim.tkgristmill.com).
- [49] A.E. Reed, L.A. Curtiss, F. Weinhold *Chem. Rev.* **1988**, 88, 899-929.
- [50] F. Weinhold, C.R. Landis *Chem. Ed.: Res. & Pract.* **2001**, 2, 91-104.
- [51] E.D. Glendening, A.E. Reed, J.E. Carpenter, F. Weinhold *NBO, version 3.1*, Madison, Wisconsin **1988**.
- [52] S.F. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* 1970, 19, 553-556.



# **ANÁLISE E INTERPRETAÇÃO DE RESULTADOS**



**CAPÍTULO 8**



## 8. Análise e interpretação dos resultados

A entalpia molar de formação padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ), de cada composto, no estado gasoso, a  $T = 298.15 \text{ K}$ , resulta da combinação dos respetivos valores de entalpia molar de transição padrão da fase condensada para a fase gasosa (seções 5.4 e 6.6) e de entalpia molar de formação padrão, no estado condensado, apresentada na seção 3.4. Este parâmetro energético permite avaliar a estabilidade entálpica e correlacioná-la com as características estruturais da molécula isolada, dado não é influenciado pelas interações intermoleculares. Neste capítulo, a interpretação dos resultados obtidos aborda a análise das moléculas nos estados gasoso e condensado e será realizada em dois grupos: os derivados halogenados e derivados não halogenados do benzonitrilo.

### 8.1. Derivados Monohalogenados do Benzonitrilo

#### 8.1.1. Entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso

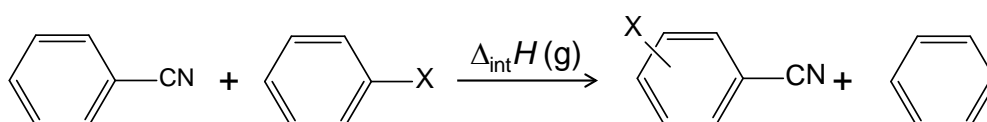
Os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso,  $\Delta_f H_m^0(g)$ , dos derivados monohalogenados do benzonitrilo são apresentados na tabela 8.1, juntamente com as respetivas entalpias molares de formação padrão, no estado condensado, (ver tabelas 3.5, 3.15, 3.29 e 3.34 no capítulo 3), e as entalpias molares de transição de fase padrão,  $\Delta_{cr,l}^g H_m^0$ , (ver tabelas 4.8, 4.11 e 4.14 no capítulo 4 e tabela 5.15 no capítulo 5).

**Tabela 8.1.** Entalpias molares de formação padrão ( $p^0 = 0.1 \text{ MPa}$ ), a  $T = 298.15 \text{ K}$  dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo.

Composto	$\frac{\Delta_f H_m^0(\text{cr,l})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr,l}^g H_m^0}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^0(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
2-Fluorobenzonitrilo (l)	$-32.1 \pm 1.6$	$55.1 \pm 0.6$	$23.0 \pm 1.7$
3-Fluorobenzonitrilo (l)	$-31.2 \pm 1.7$	$53.6 \pm 0.6$	$22.4 \pm 1.8$
4-Fluorobenzonitrilo (cr)	$-53.8 \pm 1.6$	$67.6 \pm 0.5$	$13.8 \pm 1.7$
2-Clorobenzonitrilo (cr)	$122.2 \pm 1.3$	$72.3 \pm 0.8$	$194.5 \pm 1.5$
3-Clorobenzonitrilo (cr)	$116.3 \pm 1.4$	$76.7 \pm 0.5$	$193.0 \pm 1.5$
4-Clorobenzonitrilo (cr)	$113.7 \pm 1.4$	$76.7 \pm 0.4$	$190.4 \pm 1.5$

.../...			
2-Bromobenzonitrilo (cr)	$165.3 \pm 1.4$	$81.8 \pm 0.5$	$247.1 \pm 1.5$
3-Bromobenzonitrilo (cr)	$163.0 \pm 1.4$	$77.9 \pm 0.5$	$240.9 \pm 1.5$
4-Bromobenzonitrilo (cr)	$159.1 \pm 1.3$	$80.8 \pm 0.5$	$239.9 \pm 1.4$
2-Iodobenzonitrilo (cr)	$228.2 \pm 1.3$	$83.3 \pm 0.4$	$311.5 \pm 1.4$
3-Iodobenzonitrilo (cr)	$230.7 \pm 1.4$	$81.9 \pm 0.3$	$312.6 \pm 1.4$
4-Iodobenzonitrilo (cr)	$225.1 \pm 1.8$	$88.0 \pm 0.3$	$313.1 \pm 1.8$

Neste trabalho, a interação entre o átomo de halogéneo e o grupo ciano nos doze isómeros monohalogenados do benzonitrilo, no gás, é avaliada pela entalpia da reação hipotética,  $\Delta_{\text{int}}H(g)$ , representada pela equação química geral da figura 8.1, considerando as duas moléculas mais simples: o benzonitrilo e o respetivo halobenzeno.



**Figura 8.1.** Equação química geral que representa uma reação isodésmica que permite avaliar a estabilidade entálpica dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), no estado gasoso.

Na tabela 8.2 encontram-se os valores das entalpias de reação para cada isómero, utilizando os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, de cada isómero estudado (tabela 8.1) e do benzeno, benzonitrilo e do respetivo halobenzeno (anexo I). Na mesma tabela são apresentados os valores das entalpias de reação estimadas computacionalmente, utilizando as entalpias, no estado gasoso, a  $T = 298.15 \text{ K}$ , de cada composto, listadas nas tabelas 7.2 a 7.7 do capítulo 7, onde a diferença entre o valor experimental e o obtido computacionalmente se encontra entre parêntesis.

**Tabela 8.2.** Entalpia de interação entre o átomo de halogéneo o grupo ciano, no estado gasoso, a  $T = 298.15$  K, determinada experimental e computacionalmente, dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo.

<i>Derivados Monofluorados</i>					
Composto	$\frac{\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{exp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{comp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$			
		G3MP2B3	MP2/cc-pVTZ	B3LYP/ 6-311++G(2d,2p)	
2-Fluorobenzonitrilo	$5.8 \pm 3.1$	9.9 [-4.1]	9.6 [-3.8]	11.3	[-5.5]
3-Fluorobenzonitrilo	$5.2 \pm 3.1$	5.4 [-0.2]	4.4 [0.8]	6.1	[-0.9]
4-Fluorobenzonitrilo	$-3.4 \pm 3.1$	2.8 [-6.2]	2.7 [-6.1]	2.9	[-6.3]
<i>Derivados Monoclorados</i>					
Composto	$\frac{\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{exp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{comp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$			
		G3B3(MP2)	MP2/cc-pVTZ	B3LYP/ 6-311++G(2d,2p)	
2-Clorobenzonitrilo	$9.4 \pm 2.9$	9.1 [0.3]	7.9 [1.5]	12.6	[-3.2]
3-Clorobenzonitrilo	$7.9 \pm 2.9$	5.6 [2.3]	5.3 [2.6]	6.5	[1.4]
4-Clorobenzonitrilo	$5.3 \pm 2.9$	3.9 [1.4]	3.4 [1.9]	3.9	[1.4]
<i>Derivados Monobromados</i>					
Composto	$\frac{\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{exp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{comp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$			
		B3LYP/6-111++	MP2/cc-pVTZ	B3LYP/ 6-311++G(d,p)	
2-Bromobenzonitrilo	$8.6 \pm 4.9$	13.4 [-4.8]	7.2 [1.4]	11.9	[-3.3]
3-Bromobenzonitrilo	$2.4 \pm 4.9$	6.5 [-4.1]	5.4 [-3.0]	6.3	[-3.9]
4-Bromobenzonitrilo	$1.4 \pm 4.8$	4.1 [-2.7]	3.5 [-2.1]	4.5	[-3.1]
<i>Derivados Monoiodados</i>					
Composto	$\frac{\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{exp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{comp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$			
		B3LYP/6-311G(d,p)		MP2/6-311G(d,p)	
2-Iodobenzonitrilo	$13.5 \pm 6.4$	13.9	[-0.4]	7.3	[6.2]
3-Iodobenzonitrilo	$14.6 \pm 6.4$	6.6	[8.0]	5.3	[9.3]
4-Iodobenzonitrilo	$15.1 \pm 6.5$	4.7	[10.4]	3.3	[11.8]

.../...

Composto	$\frac{\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{exp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{comp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$		
		HF/6-31G(d,p) : SBKJ-VDZ	B3LYP/6-31G(d,p): SBKJ-VDZ	MP2/6-31G(d,p): SBKJ-VDZ
2-Iodobenzonitrilo	13.5 ± 6.4	20.0 [-6.5]	21.5 [-8.0]	18.9 [-5.4]
3-Iodobenzonitrilo	14.6 ± 6.4	14.3 [0.3]	14.3 [0.3]	17.1 [-2.5]
4-Iodobenzonitrilo	15.1 ± 6.5	12.5 [2.6]	12.5 [2.6]	15.3 [-0.2]

Composto	$\frac{\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{exp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{comp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$		
		HF/6-31+G(2d,2p): SBKJ-VDZ	B3LYP/6- 31+G(2d,2p): SBKJ-VDZ	MP2/6- 31+G(2d,2p): SBKJ-VDZ
2-Iodobenzonitrilo	13.5 ± 6.4	19.0 [-5.5]	18.4 [-4.9]	15.6 [-2.1]
3-Iodobenzonitrilo	14.6 ± 6.4	11.2 [3.4]	11.2 [3.4]	15.2 [-0.6]
4-Iodobenzonitrilo	15.1 ± 6.5	9.6 [5.5]	9.3 [5.8]	13.3 [1.8]

Os isómeros monohalogenados menos instáveis são os 4-halobenzonitrilo. Os isómeros bromados, ao contrário do observado nos isómeros fluorados e clorados, apresentam uma diferenciação acrescida nas entalpias de reação,  $\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{exp}}$ , entre os isómeros 2- e 3-halobenzonitrilo. Atendendo à incerteza associada, os valores de  $\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{exp}}$  dos isómeros 3-bromobenzonitrilo e 4-bromobenzonitrilo permitem considerar que as respetivas reações são termoneutras.

Ao contrário dos restantes derivados halogenados, não se observa uma diferenciação das entalpias de reação entre os três isómeros monoiodados do benzonitrilo. Esta observação reflete a fraca capacidade do átomo de iodo de atrair densidade eletrónica através das ligações  $\sigma$  e de doar densidade eletrónica pelas ligações  $\pi$ . Desta forma, atendendo à tendência dos restantes 4-halobenzonitrilos relativamente aos restantes isómeros, é possível notar uma instabilização no isómero 4-iodobenzonitrilo.

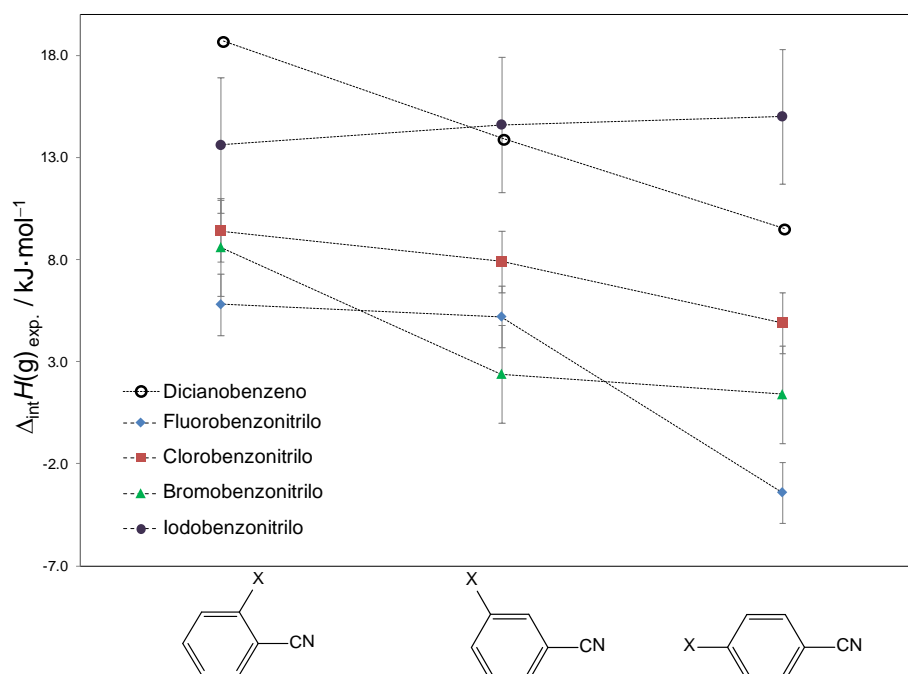
Os métodos computacionais que melhor descrevem estas moléculas são G3B3(MP2) e o MP2/cc-pVTZ. Os resultados de B3LYP, com diferentes conjuntos de base, geralmente, descrevem os isómeros com substituintes em posições adjacentes como sendo mais instáveis em relação ao que se observa experimentalmente. Os cálculos computacionais com o pseudo-potencial SBKJ-VDZ dos compostos monoiodados preveem entalpias de reação  $\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{comp}}$  mais próximas dos valores derivados a partir de valores experimentais,  $\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{exp}}$ , comparativamente com as entalpias de formação calculadas



computacionalmente sem o uso de qualquer pseudo-potencial. A fraca exatidão do funcional de densidade B3LYP com o conjunto de função de base 6-311G(d,p) na estimativa de entalpias de formação padrão, no estado gasoso, foi anteriormente observado no estudo dos isómeros do iodofenol <sup>[1]</sup>. A aplicação da teoria de perturbação de Møller-Plesset de segunda ordem, MP2, com o conjunto de funções de base 6-311G(d,p), não melhorou a exatidão relativamente ao B3LYP, continuando a apresentar um grande desvio à  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$  derivada a partir dos valores experimentais.

### 8.1.2. Efeito da eletronegatividade do átomo de halogéneo na estabilidade entálpica

A figura 8.2 apresenta um esquema representativo da variação de entalpias das reações, usadas para avaliar a interação entre o átomo de halogéneo e o grupo ciano, conforme referido anteriormente, calculadas a partir de valores experimentais,  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$  sumarizados na tabela 8.2.

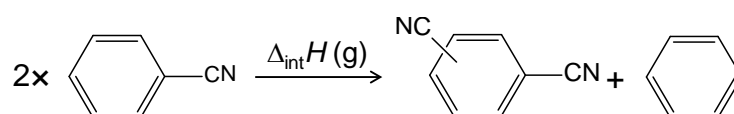


**Figura 8.2.** Variação da entalpia de interação,  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$ , com a posição relativa de cada substituinte X (X = F, Cl, Br, I e CN) nos derivados de benzonitrilo.

O efeito estereoquímico presente nos isómeros 2-halobenzonitrilos relaciona-se com o raio de van der Waals <sup>[2]</sup> do respetivo átomo de halogéneo: quanto maior o raio de van der

Waals, maior a desestabilização entálpica, no estado gasoso, como consequência da repulsão estereoquímica entre o átomo de halogéneo e o grupo ciano. Os raios de van der Waals dos átomos de cloro e bromo são bastante semelhantes ( $1.75 \text{ \AA}$  [2] e  $1.83 \text{ \AA}$  [2], respetivamente), refletindo-se em valores de  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$  idênticos.

A interação entre os dois grupos ciano foi avaliada através da entalpia de reação hipotética,  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$ , representada através da equação química geral apresentada na figura 8.3, onde as entalpias molares de formação padrão das espécies intervenientes, determinadas por outros investigadores [3,4], estão apresentadas no anexo I.



**Figura 8.3.** Equação química geral que representa uma reação isodésmica que permite avaliar a estabilidade entálpica dos isómeros dicianobenzeno, no estado gasoso.

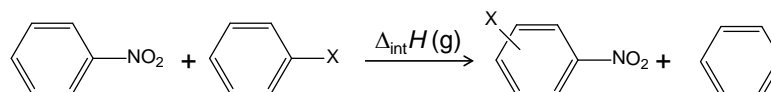
Comparativamente com a eletronegatividade dos átomos de halogéneo ( $\chi(\text{F}) = 3.98$  [5,6];  $\chi(\text{Cl}) = 3.16$  [5,6];  $\chi(\text{Br}) = 2.96$  [5,6];  $\chi(\text{I}) = 2.66$  [5,6]), o valor do grupo ciano ( $\chi(\text{CN}) = 3.46$  [7]) esta situa-se entre a do átomo de flúor e de cloro. Os valores de  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$  dos isómeros de dicianobenzeno, apresentados na figura 8.2, indicam uma instabilização superior aos isómeros monohalogenados do benzonitrilo, o que pode ser devido à combinação de um elevado volume com uma forte eletronegatividade, que vai ser responsável por uma maior concentração de carga quase tão grande como no caso de um átomo de flúor, mas num volume superior ao do flúor, o que resulta numa repulsão electrostática superior.

O grupo nitro,  $\text{NO}_2$ , apresenta propriedades eletrónicas semelhantes às do grupo ciano: é aceitador de eletrões por efeito mesomérico e por efeito indutivo, como indicam as constantes de Hammett [8], apresentadas na tabela 8.3.

As entalpias da reação,  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$ , representada através da equação química geral apresentada na figura 8.4, foram calculadas através das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, determinadas por Ribeiro da Silva *et al.* [9-12], e apresentadas no anexo I.

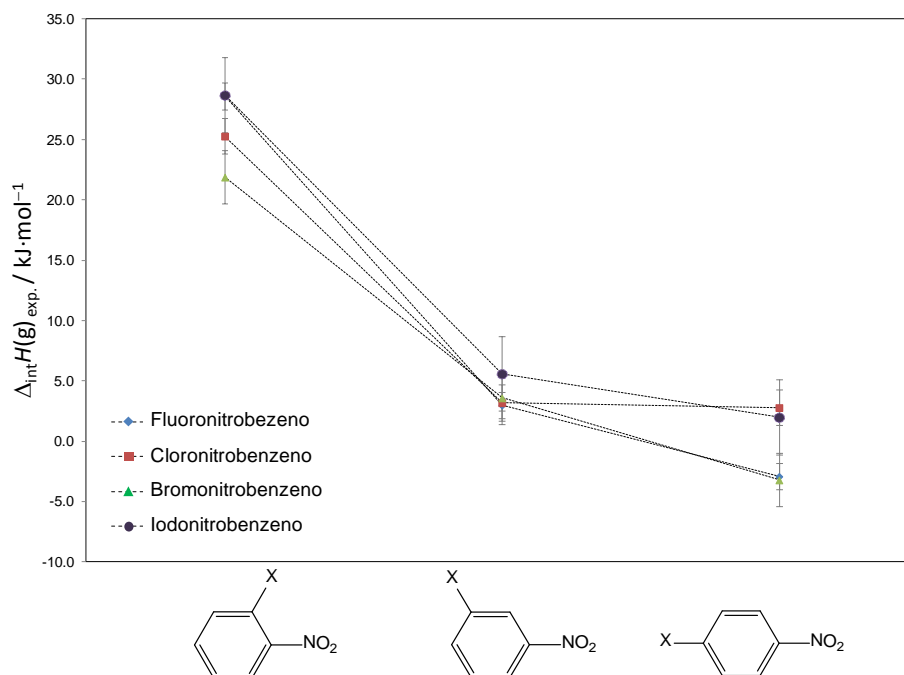
**Tabela 8.3.** Constantes de Hammett  $\sigma_{meta}$  e  $\sigma_{para}$  de alguns substituintes

Substituinte	$\sigma_{meta}$	$\sigma_{para}$
CN	+0.56	+0.66
NO <sub>2</sub>	+0.71	+0.78
NH <sub>2</sub>	-0.16	-0.66



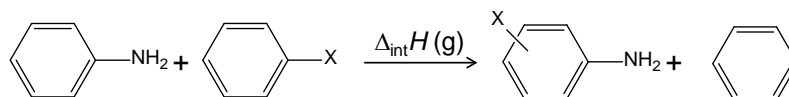
**Figura 8.4.** Equação química geral que representa uma reação isodésmica que permite avaliar a interação entre os diferentes átomos de halogéneo (X=F, Cl, Br e I) e o grupo nitro, nos isómeros do halonitrobenzeno, no estado gasoso.

Os valores de  $\Delta_{int}H(g)_{exp}$  dos derivados halogenados do nitrobenzeno indicam a mesma tendência *orto-meta-para*, independentemente do átomo de halogéneo (figura 8.5). Como eletronegatividade do grupo nitro ( $\chi(NO_2) = 4.08$  [7]) é superior à do grupo ciano e à do átomo de fluor, a tendência da  $\Delta_{int}H(g)_{exp}$  é regida pelos efeitos eletrónicos do grupo nitro. Paralelamente a estes efeitos eletrónicos, os isómeros 2-halonitrobenzeno apresentam uma destabilização associada ao efeito estereoquímico entre o grupo nitro e o átomo de halogéneo.

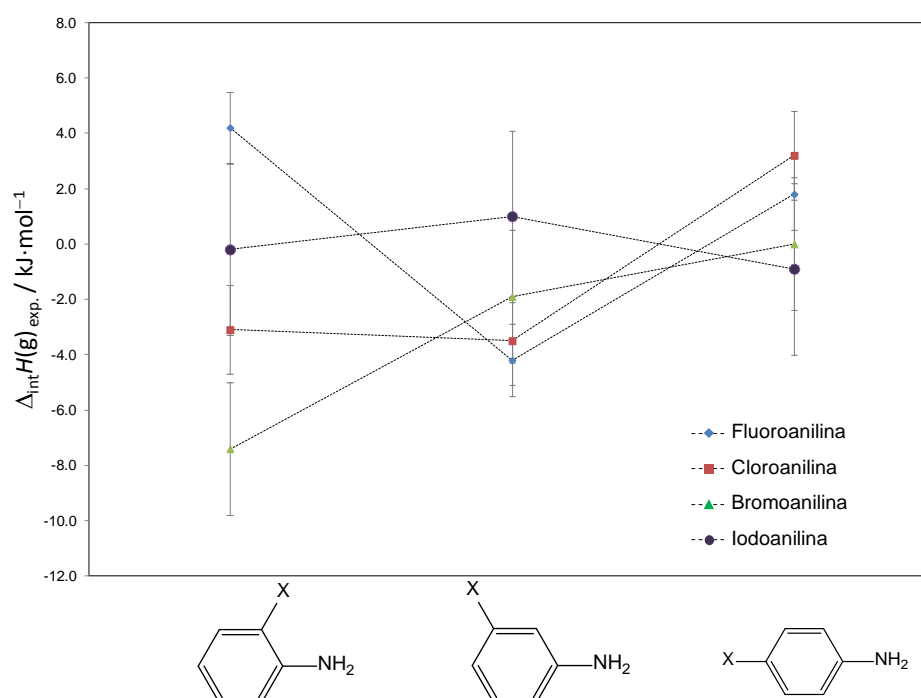


**Figura 8.5.** Variação da entalpia de interação,  $\Delta_{int}H(g)_{exp}$ , com a posição relativa de cada substituinte X (X = F, Cl, Br, I) nos derivados de nitrobenzeno.

A entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, dos isómeros fluorados, clorados, bromados e iodados da anilina, foi determinada em estudos realizados por Ribeiro da Silva *et al.* [13-16], estando estes valores compilados no anexo I. As respetivas entalpias de interação entre substituintes,  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$ , determinadas por aplicação da reação hipotética, representada através da equação química geral apresentada na figura 8.6, estão representadas esquematicamente na figura 8.7.



**Figura 8.6.** Equação química geral que representa uma reação isodésmica que permite avaliar a interação entre os diferentes átomos de halogéneo ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$  e  $\text{I}$ ) e o grupo amina, nos isómeros da haloanilina, no estado gasoso.



**Figura 8.7.** Variação da entalpia de interação,  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$ , com a posição relativa de cada substituinte  $X$  ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) nos derivados de anilina.

O grupo amina é dador por efeito mesomérico e aceitador de densidade eletrónica por efeito indutivo, apresentando uma eletronegatividade ( $\chi(\text{NH}_2) = 3.15$  [7]) semelhante à do átomo de cloro ( $\chi(\text{Cl}) = 3.16$  [5,6]) e inferior ao grupo nitro. Consequentemente, o átomo de flúor, sendo mais eletronegativo do que o grupo amina, vai obrigar o este último a dar

densidade eletrónica por efeito indutivo. Uma vez que o grupo amina funciona habitualmente como um atraidor de eletrões por efeito indutivo, o efeito do átomo de fluor resulta numa destabilização entálpica no 2-fluoroanilina.

Atendendo à representação gráfica da figura 8.7, os isómeros 4-haloanilina mostram ser os mais instáveis do conjunto orto-meta-para. A estabilidade acentuada no 2-bromoanilina deve-se à existência de uma interação intramolecular  $\text{Br}\cdots\text{H}-\text{N}(\text{H})$  [15]. No caso dos isómeros halogenados do benzonitrilo, o isómero menos instável é o 4-halobenzonitrilo existindo uma deslocalização eletrónica entre os dois substituintes de naturezas eletrónicas diferentes.

### 8.1.3. Análise das Orbitais Naturais de Ligação, NBO

A análise das orbitais naturais de ligação (NBO) permite a previsão dos efeitos indutivo dos substituintes nos isómeros halogenados estudados neste trabalho. As equações e as interações relevantes para o estudo encontram-se apresentadas na seção 7.7.3, no capítulo 7.

A interpretação dos resultados obtidos baseia-se na comparação com um sistema de referência: o efeito do grupo ciano nos diferentes halobenzonitrilos é comparado com o respetivo efeito no benzonitrilo e o efeito do átomo de halogéneo nos diferentes halobenzonitrilos é comparado com o respetivo halobenzeno.

Os valores calculados do efeito indutivo, apresentados na tabela 8.4, suportam a tendência da eletronegatividade, referida seção 8.1.2. A sobreposição da eletronegatividade do átomo de flúor à do grupo ciano reflete-se no aumento do efeito indutivo do átomo de flúor na molécula do benzonitrilo, relativamente ao fluorobenzeno, enquanto o efeito indutivo do grupo ciano nos isómeros do fluorobenzonitrilo diminui relativamente ao benzonitrilo.

A partir dos bromobenzonitrilos, a eletronegatividade do grupo ciano sobrepõe-se à do átomo de bromo e de iodo, como já foi referido anteriormente, mostrando uma capacidade de atrair eletrões por efeito indutivo superior, comparativamente ao benzonitrilo. Por sua vez, o efeito indutivo do átomo de bromo diminui relativamente ao respetivo halobenzeno. Este comportamento não se observa para o átomo de iodo. Contudo, o aumento do efeito indutivo no grupo ciano nos isómeros do iodobenzonitrilo é tão pronunciado que o aumento do efeito indutivo do iodo comparativamente ao iodobenzeno é desprezável.

**Tabela 8.4.** Valores dos efeitos indutivo, EI, e mesomérico, EM, dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo.

Composto	EI(CN)	EI(X)
Isómeros fluorados		
Benzonitrilo	114.9	---
Fluorobenzeno	---	127.2
2-Fluorobenzonitrilo	110.8	134.6
3-Fluorobenzonitrilo	101.0	126.5
4-Fluorobenzonitrilo	115.3	140.7
Isómeros clorados		
Benzonitrilo	114.9	---
Clorobenzeno	---	129.0
2-Clorobenzonitrilo	123.5	137.2
3-Clorobenzonitrilo	125.7	140.5
4-Clorobenzonitrilo	126.8	141.0
Isómeros bromados		
Benzonitrilo	114.9	---
Bromobenzeno	---	171.3
2-Bromobenzonitrilo	125.3	134.6
3-Bromobenzonitrilo	125.3	136.6
4-Bromobenzonitrilo	127.2	155.1
Isómeros iodados		
Benzonitrilo	242.12	---
Iodobenzeno	---	163.96
2-Iodobenzonitrilo	307.69	176.43
3-Iodobenzonitrilo	304.21	174.80
4-Iodobenzonitrilo	308.82	175.93

#### 8.1.4. Aromaticidade

##### 8.1.4.1. Desvios químicos independentes dos núcleos, NICS

Os desvios químicos isotrópicos,  $\sigma_{\text{iso}}$ , e segundo o tensor zz,  $\sigma_{\text{zz}}$ , dos halobenzonitrilos, foram calculados de acordo com o método de aromaticidade NICS, descrito na seção 7.7.2.1 do capítulo 7.

**Tabela 8.5.** Desvios químicos independentes dos núcleos (NICS) dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo, medidos no centro geométrico (0 Å) e acima do centro (1 Å) do anel benzénico.

Composto	$\Delta_{\text{int}}H(\text{g})_{\text{exp}}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\sigma_{\text{iso}}$ /ppm		$\sigma_{\text{zz}}$ /ppm	
		0 Å	1 Å	0 Å	1 Å
2-Fluorobenzonitrilo	5.8 ± 3.1	-9.73	-9.87	-13.98	-26.79
2-Clorobenzonitrilo	9.4 ± 2.9	-8.36	-9.46	-12.29	-25.82
2-Bromobenzonitrilo	8.6 ± 4.9	-8.05	-9.36	-11.85	-25.46
2-Iodobenzonitrilo	13.5 ± 6.4	-7.60	-9.27	-10.05	-23.94
3-Fluorobenzonitrilo	5.2 ± 3.1	-9.95	-9.99	-14.55	-27.15
3-Clorobenzonitrilo	7.9 ± 2.9	-8.58	-9.52	-12.83	-26.07
3-Bromobenzonitrilo	2.4 ± 4.9	-8.31	-9.42	-12.47	-25.74
3-Iodobenzonitrilo	14.6 ± 6.4	-8.17	-9.44	-11.91	-24.81
4-Fluorobenzonitrilo	-3.4 ± 3.1	-9.90	-9.92	-14.17	-26.84
4-Clorobenzonitrilo	5.3 ± 2.9	-8.52	-9.50	-12.52	-25.84
4-Bromobenzonitrilo	1.4 ± 4.8	-8.27	-9.39	-12.19	-25.50
4-Iodobenzonitrilo	15.1 ± 6.5	-8.19	-9.49	-11.71	-24.77

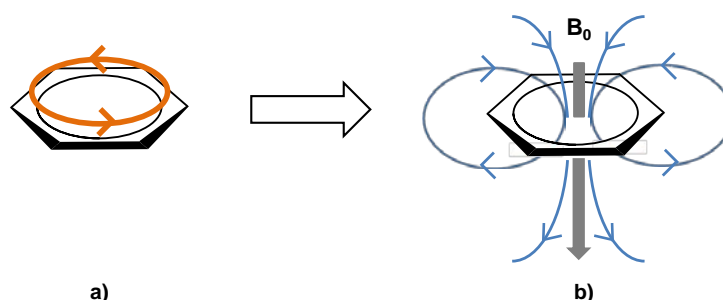
De acordo com os valores apresentados na tabela 8.5, do conjunto dos derivados monohalogenados, os isómeros iodados são os que apresentam maior aromaticidade (valores de NICS menos negativos), enquanto os isómeros fluorados são os mais aromáticos.

O estudo da aromaticidade do heptafulveno e os respetivos complexos halogenados pelo método NICS, realizado por Krygowski e seus colaboradores <sup>[17]</sup>, mostra o mesmo comportamento (tabela 8.6): o aumento do raio atómico dos átomos de halogéneo acompanha a diminuição da aromaticidade dos complexos. Estas observações contrariam a tendência prevista, considerando a eletronegatividade dos átomos de halogéneo: a elevada eletronegatividade do átomo de flúor deveria de contribuir para retirar densidade eletrónica do anel provocando a diminuição da aromaticidade, medida no anel benzénico; aplicando o mesmo raciocínio, o átomo de iodo, sendo o menos eletronegativo dos quatro halogéneos, deveria apresentar a tendência contrária.

**Tabela 8.6.** Aromaticidade dos complexos heptafulveno-halogéneo avaliada pelo método NICS <sup>[17]</sup>.

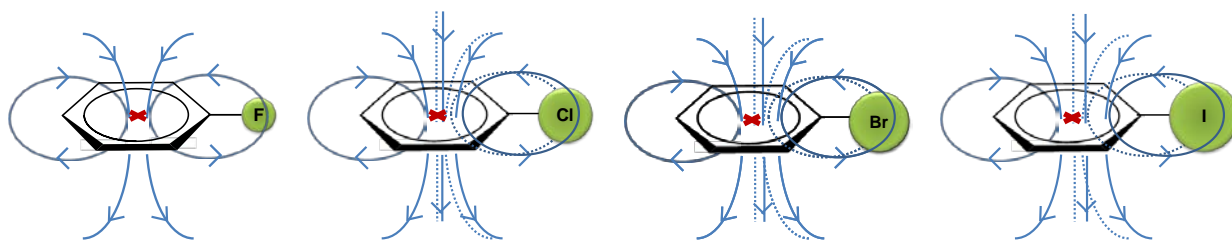
Complexo heptafulveno-halogéneo	NICS	
	$\sigma_{\text{iso}}(0\text{\AA})/\text{ppm}$	$\sigma_{\text{iso}}(1\text{\AA})/\text{ppm}$
F	3.79	-0.35
Cl	6.22	1.39
Br	7.08	2.13
I	8.13	3.49

De acordo com a descrição de Pople <sup>[18]</sup>, a densidade eletrónica do anel aromático apresenta um movimento contínuo e circular, designado de corrente aromática, criando um campo magnético local. Quando o anel aromático é submetido a um campo magnético externo,  $B_0$ , o movimento da densidade eletrónica é alterada, gerando um campo magnético induzido, de movimento idêntico ao do campo magnético externo,  $B_0$ . Na figura 8.8, o campo magnético externo,  $B_0$ , é aplicado perpendicularmente ao plano do anel benzénico, alterando o movimento da corrente aromática, criando um campo magnético induzido, responsável por uma maior proteção no centro do anel e uma desproteção na sua periferia, coincidindo com a localização dos prótons do benzeno <sup>[19]</sup>.

**Figura 8.8.** a) Correntes aromáticas do benzeno b) correntes aromáticas do benzeno induzidas por aplicação de um campo magnético externo ( $B_0$ )

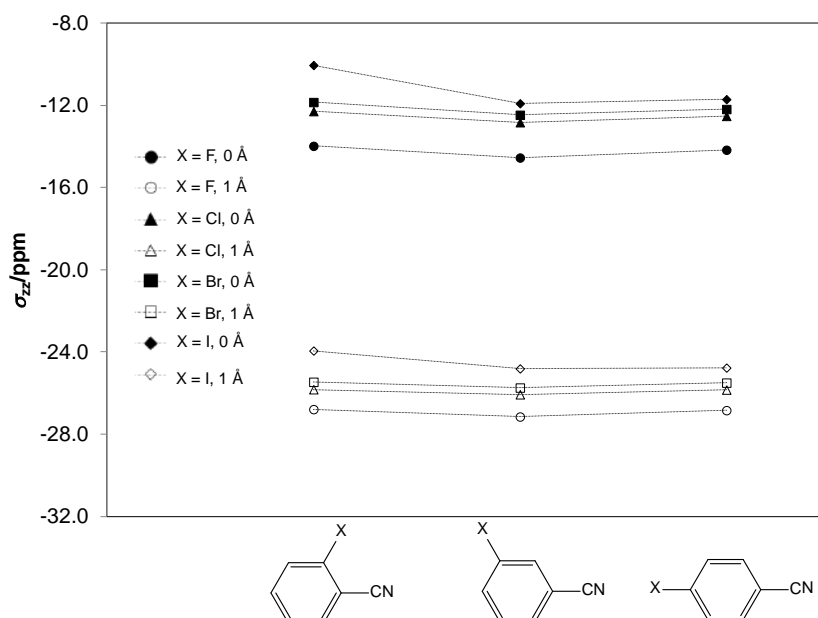
A diminuição da aromaticidade verificada na tabela 8.6 poderá ser assim o resultado do desvio do centro do campo magnético induzido relativamente ao centro geométrico do anel (✖), como consequência do aumento de volume do átomo de halogéneo, de acordo com a figura 8.9, justificando a diminuição da aromaticidade com o aumento do volume do átomo de halogéneo.





**Figura 8.9.** Correntes aromáticas do anel (centro geométrico ✕) dos halobenzonitrilos induzidas por aplicação de um campo magnético externo.

A figura 8.10 apresenta os desvios químicos, segundo o tensor  $\sigma_{zz}$ , de todos os isómeros monohalogenados.

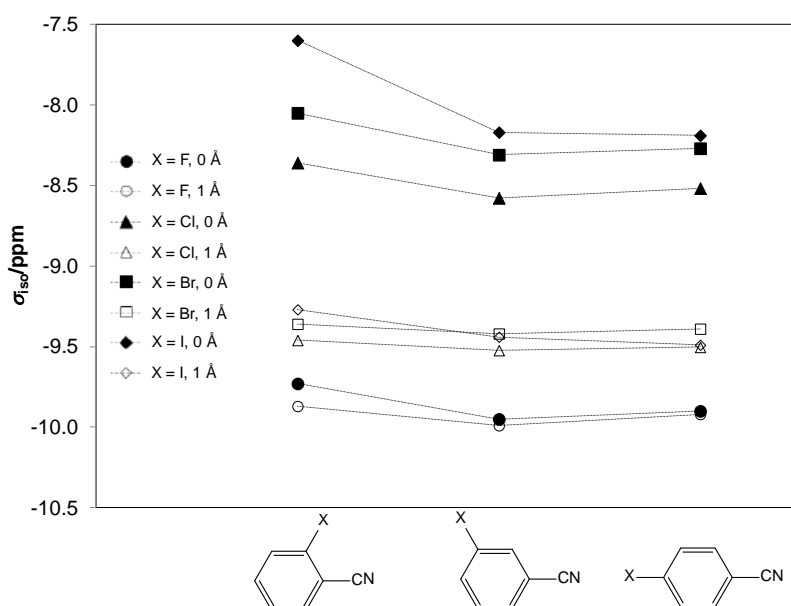


**Figura 8.10.** Desvios químicos, segundo o tensor  $\sigma_{zz}$ , 1Å acima do centro geométrico do plano do anel benzénico e nesse mesmo plano (0Å) para os isómeros monohalogenados do benzonitrilo.

Estudos de aromaticidade de compostos orgânicos <sup>[20-22]</sup> demonstraram que a conjugação entre os grupos funcionais de naturezas eletrónicas diferentes reflete-se em desvios químicos mais elevados, ou seja, valores de NICS traduzindo menor aromaticidade. Atendendo à natureza eletrónica  $\pi$  do átomo de halogéneo (dador de densidade eletrónica por efeito mesomérico) e do grupo ciano (atraidor de densidade eletrónica por efeito mesomérico), prevê-se que os isómeros 2-halobenzonitrilo e 4-halobenzonitrilo apresentem

uma menor densidade eletrônica  $\pi$  no anel, relativamente ao isómero 3-halobenzonitrilo. Os desvios químicos dos isómeros 2-halobenzonitrilo e 4-halobenzonitrilo, 1 Å acima do centro geométrico do anel, segundo o tensor  $\sigma_{zz}$ , apresentados na tabela 8.5, mostram ser menos negativos que o isómero 3-halobenzonitrilo. Esta tendência não acompanha as entalpias de reação dos isómeros monohalogenados, apresentadas na tabela 8.2, onde se observa um aumento de estabilidade relativa segundo os isómeros *orto-meta-para*, o que significa que o efeito estereoquímico entre dois substituintes em posição adjacente se sobrepõe ao efeito mesomérico nos isómeros monohalogenados.

Na figura 8.11 estão representados os desvios químicos isotrópicos dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo no plano do anel benzénico e 1 Å acima desse plano. Ao contrário do que é observado nos desvios químicos  $\sigma_{zz}$ , os isómeros monohalogenados apresentam uma maior diferenciação dos desvios químicos, no plano do anel comparativamente ao valor medido 1 Å acima desse plano.



**Figura 8.11.** Desvios químicos isotrópicos,  $\sigma_{iso}$ , 1 Å acima do centro geométrico no plano do anel benzénico e nesse mesmo plano (0 Å) para os isómeros monohalogenados do benzonitrilo.

### 8.1.4.2. Modelo de Aromaticidade baseado no Oscilador Harmónico, HOMA

Os valores de HOMA e respetivos parâmetros (EN e GEO) calculados para os isómeros monohalogenados do benzonitrilo estão reunidos na tabela 8.7. Os detalhes de cálculo e do método encontram-se na secção 7.7.2.2., no capítulo 7.

As diferenças entre valores de HOMA dos três isómeros, para cada halobenzonitrilo, são mínimas, não permitindo definir uma tendência na aromaticidade entre isómeros como se observa com o método NICS. Contudo, os resultados podem ser interpretados em termos de EN e GEO e comparados com as respetivas entalpias de reação, apresentadas na tabela 8.2.

**Tabela 8.7.** Valores de HOMA e os respetivos termos EN e GEO calculados para os isómeros monohalogenados do benzonitrilo.

Composto	EN	GEO	HOMA
2-Fluorobenzonitrilo	0.006	0.006	0.988
3-Fluorobenzonitrilo	0.007	0.006	0.987
4-Fluorobenzonitrilo	0.007	0.004	0.989
2-Clorobenzonitrilo	0.013	0.007	0.981
3-Clorobenzonitrilo	0.009	0.003	0.987
4-Clorobenzonitrilo	0.009	0.004	0.986
2-Bromobenzonitrilo	0.013	0.007	0.980
3-Bromobenzonitrilo	0.009	0.003	0.988
4-Bromobenzonitrilo	0.009	0.005	0.986
2-Iodobenzonitrilo	0.058	0.008	0.934
3-Iodobenzonitrilo	0.051	0.002	0.947
4-Iodobenzonitrilo	0.051	0.004	0.946

Nos isómeros monofluorados observa-se um equilíbrio entre os parâmetros EN e GEO, contribuindo igualmente para a diminuição da aromaticidade dos isómeros. A estabilidade observada através da entalpia de reação do 4-fluorobenzonitrilo poderá estar relacionada com a diminuição da alternância das ligações C–C do anel, resultando num valor pequeno de GEO.

A diminuição da aromaticidade nos isómeros monoclorados, monobromados e monoiodados deve-se maioritariamente à elongação das ligações C–C relativamente ao comprimento de ligação considerado ótimo ( $1.388 \text{ \AA}^{[23]}$ ), refletindo-se num valor de EN mais elevado relativamente ao GEO.

### 8.1.4.3. Índices de aromaticidade baseados na densidade eletrónica molecular

Os índices ATI e PDI, descritos na seção 7.7.2.3 do capítulo 7, têm o mesmo fundamento teórico, avaliando a aromaticidade com base na deslocalização eletrónica entre os átomos do anel benzénico, diferenciando-se na sequência de átomos utilizada.

De acordo com os valores calculados (tabela 8.8), ambos métodos não apresentam uma diferenciação acentuada *orto-meta-para* para os isómeros fluorados, clorados e bromados. Os valores mais positivos de ATI e PDI do isómero 4-iodobenzonitrilo comparativamente aos isómeros *orto* e *meta* indicam que este isómero apresenta uma maior deslocalização entre os átomos do anel e, consequentemente, uma maior aromaticidade.

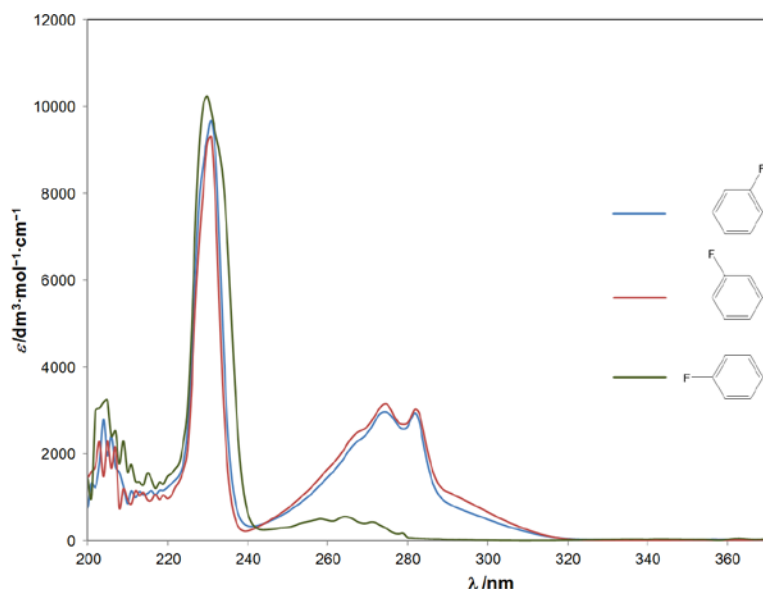
**Tabela 8.8.** Aromaticidade avaliada por ATI e PDI e interação HOMO-LUMO dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo.

Composto	ATI	PDI	HOMO-LUMO
2-Fluorobenzonitrilo	1.142	0.0544	0.461
3-Fluorobenzonitrilo	1.140	0.0537	0.472
4-Fluorobenzonitrilo	1.142	0.0541	0.474
2-Clorobenzonitrilo	1.144	0.0536	0.419
3-Clorobenzonitrilo	1.144	0.0536	0.419
4-Clorobenzonitrilo	1.144	0.0535	0.417
2-Bromobenzonitrilo	1.146	0.0537	0.446
3-Bromobenzonitrilo	1.146	0.0540	0.465
4-Bromobenzonitrilo	1.146	0.0535	0.466
2-Iodobenzonitrilo	1.146	0.0534	0.404
3-Iodobenzonitrilo	1.147	0.0539	0.406
4-Iodobenzonitrilo	1.362	0.0927	0.188

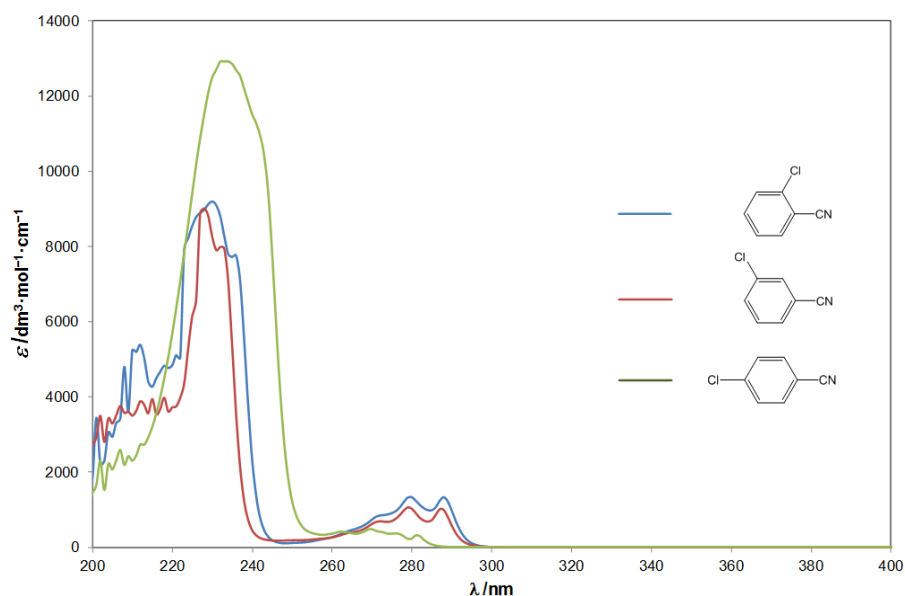
No que se refere aos valores HOMO-LUMO, calculados por MP2/6-311G(d,p), também apresentados na tabela 8.8, o 4-iodobenzonitrilo também se destaca por apresentar um valor inferior (0.188 u.a.) aos restantes isómeros iodados, uma exceção quando comparado com os restantes derivados monohalogenados, que apresentam um valor de HOMO-LUMO  $\approx 0.4 - 0.5$  u.a., praticamente constante.

As transições eletrónicas dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo foram avaliadas experimentalmente por espectroscopia UV-Vis, à  $T = 298.15$  K, estando os detalhes das condições usadas descritos no capítulo 2.

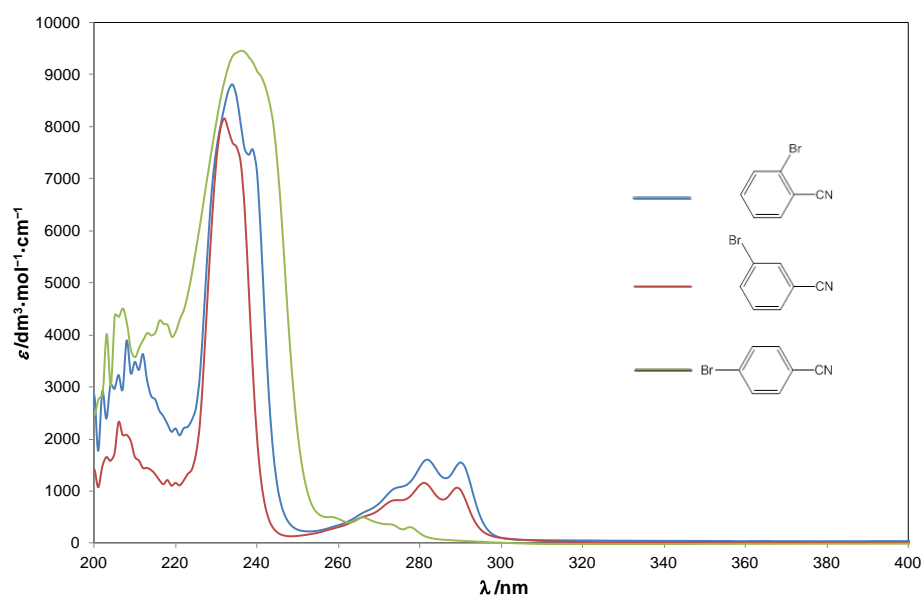
As figuras 8.12 a 8.15 apresentam a sobreposição dos espectros de UV-Vis obtidos para cada série de halobenzonitrilos. As tabela 8.9 reúne os comprimentos de onda,  $\lambda$ , para as duas bandas observadas nos respectivos espectros, em solução de diclorometano.



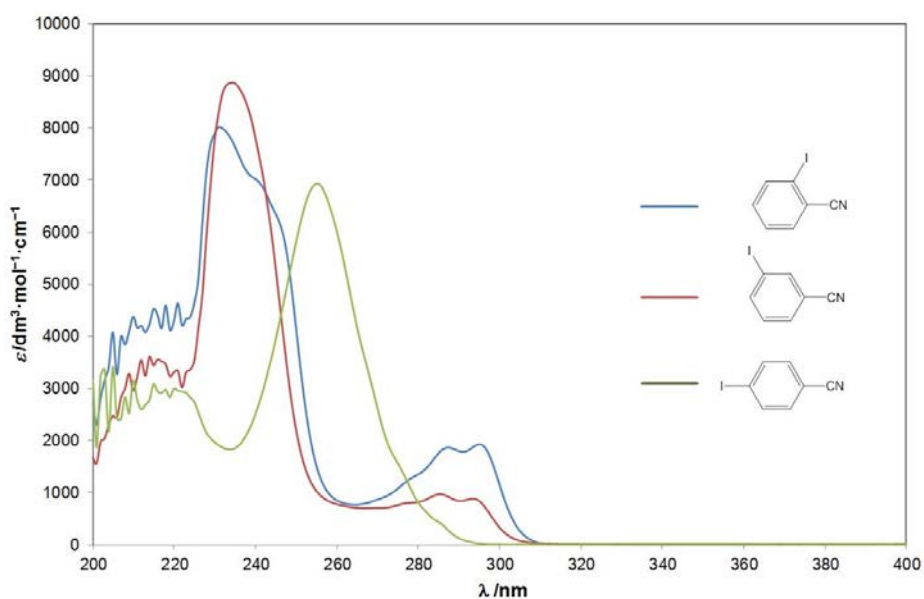
**Figura 8.12.** Sobreposição dos espectros UV-Vis do 2-fluorobenzonitrilo, 3-fluorobenzonitrilo e 4-fluorobenzonitrilo, em solução de diclorometano.



**Figura 8.13.** Sobreposição dos espectros UV-Vis do 2-clorobenzonitrilo, 3-clorobenzonitrilo e 4-clorobenzonitrilo, em solução de diclorometano.



**Figura 8.14.** Sobreposição dos espectros UV-Vis do 2-bromobenzonitrilo, 3-bromobenzonitrilo e 4-bromobenzonitrilo, em solução de diclorometano.



**Figura 8.15.** Sobreposição dos espectros UV-Vis do 2-iodobenzonitrilo, 3-iodobenzonitrilo e 4-iodobenzonitrilo, em solução de diclorometano.

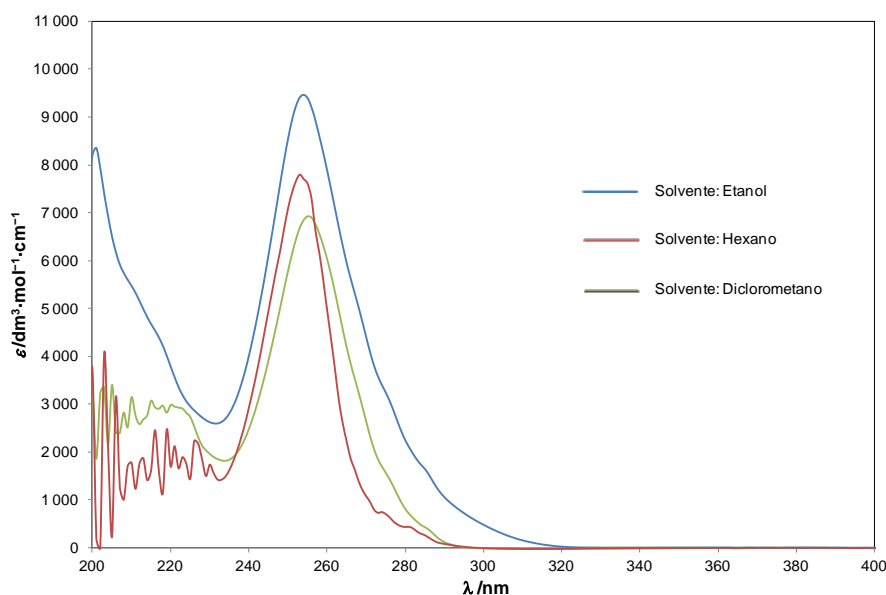
**Tabela 8.9.** Comprimentos de onda,  $\lambda$ , das bandas de absorção UV-Vis dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo, em solução de diclorometano.

Composto	$\lambda$ nm	
	Banda primária	Banda secundária
2-Fluorobenzonitrilo	231	241-289
3-Fluorobenzonitrilo	231	240-301
4-Fluorobenzonitrilo	230	245-283
2-Clorobenzonitrilo	230	250-302
3-Clorobenzonitrilo	228	248-303
4-Clorobenzonitrilo	234	257-290
2-Bromobenzonitrilo	234	250-303
3-Bromobenzonitrilo	232	248-300
4-Bromobenzonitrilo	236	256-296
2-Iodobenzonitrilo	231	260-312
3-Iodobenzonitrilo	234	260-312
4-Iodobenzonitrilo	255	Não detetado

Os espectros dos isómeros monohalogenados apresentam duas bandas: uma banda primária e uma banda secundária. A banda primária de cada série de halobenzonitrilo situa-se, aproximadamente, a 231 - 236 nm, enquanto a intensidade da banda secundária é menor no isómero 4-halobenzonitrilo devido à simetria da molécula [24-26].

Contudo, o isómero 4-iodobenzonitrilo apresenta um deslocamento da banda primária para comprimentos de onda maiores, mascarando a banda secundária. Para avaliar a dependência desse deslocamento com a polaridade do solvente, foram realizados ensaios num solvente mais polar e noutro menos polar do que o diclorometano, etanol e hexano, respetivamente - figura 8.16.

De acordo com os comprimentos de onda para os três solventes (tabela 8.10), não se verifica nenhuma dependência com a polaridade do solvente. Este deslocamento da banda primária do 4-iodobenzonitrilo para comprimentos de onda superiores significa que a transição  $\pi \rightarrow \pi^*$  requer menos energia, relacionando-se com os valores da diferença de energia entre as orbitais HOMO e LUMO, apresentados na tabela 8.8. Criadas as condições favoráveis para ocorrer esta transição no isómero 4-iodobenzonitrilo, a densidade eletrónica entre os átomos do anel benzénico aumenta, refletindo-se no aumento dos valores de ATI e PDI (tabela 8.8). Esta maior concentração de densidade eletrónica nos átomos de carbono do anel reflete uma menor deslocalização eletrónica na molécula, que se relaciona com a maior instabilidade do 4-iodobenzonitrilo, quando comparado com os outros halobenzonitrilos, conforme foi referido na secção 8.1.1..



**Figura 8.16.** Sobreposição dos espectros UV-Vis do isómero 4-iodobenzonitrilo em vários solventes.

**Tabela 8.10.** Comprimentos de onda,  $\lambda$ , das bandas de absorção Ultra-Violeta do isómero 4-iodobenzonitrilo, medido em diferentes solventes.

Composto	$\lambda$ nm	
	Banda primária	Banda secundária
Diclorometano	255	Não detetado
Etanol	254	Não detetado
Hexano	253	Não detetado

### 8.1.5. Interações intermoleculares nos isómeros monohalogenados do benzonitrilo

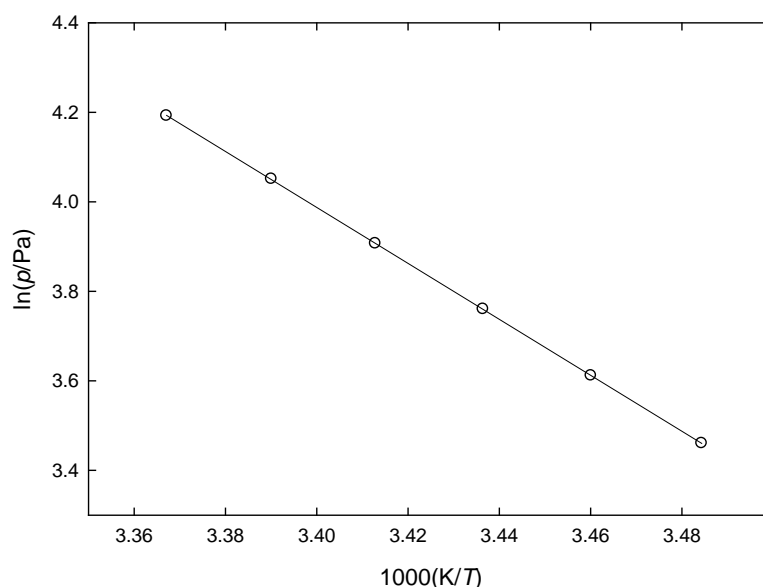
#### 8.1.5.1. Isómeros fluorados do benzonitrilo

O estudo das pressões de vapor dos três isómeros do fluorobenzonitrilo, a diferentes temperaturas, foi realizado no método estático com manómetro de capacitância, em colaboração com outros investigadores <sup>[27]</sup>. Este estudo decorreu em paralelo ao plano de estudos do trabalho apresentado nesta dissertação, permitindo complementar a caracterização termodinâmica da fase condensada destes isómeros, realizada por Vasylyeva e Merz <sup>[28]</sup>, por calorimetria diferencial de varrimento (DSC).

Na figura 8.17 encontra-se representada a variação da pressão de vapor com a temperatura para o isómero 2-fluorobenzonitrilo, na fase líquida, em que o baixo ponto de



fusão do isómero 2-fluorobenzonitrilo ( $T_{\text{fusão}} = 259.45 \text{ K}$  <sup>[28]</sup>) impediu o estudo das pressões de vapor no estado cristalino.

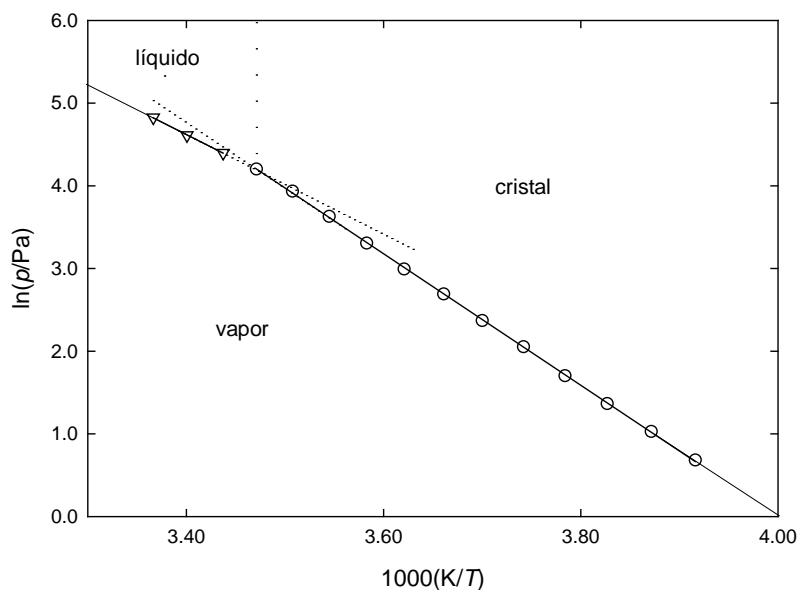


**Figura 8.17.** Representação de  $\ln(p)$  em função de  $1000/T$  do 2-fluorobenzonitrilo, na fase líquida.

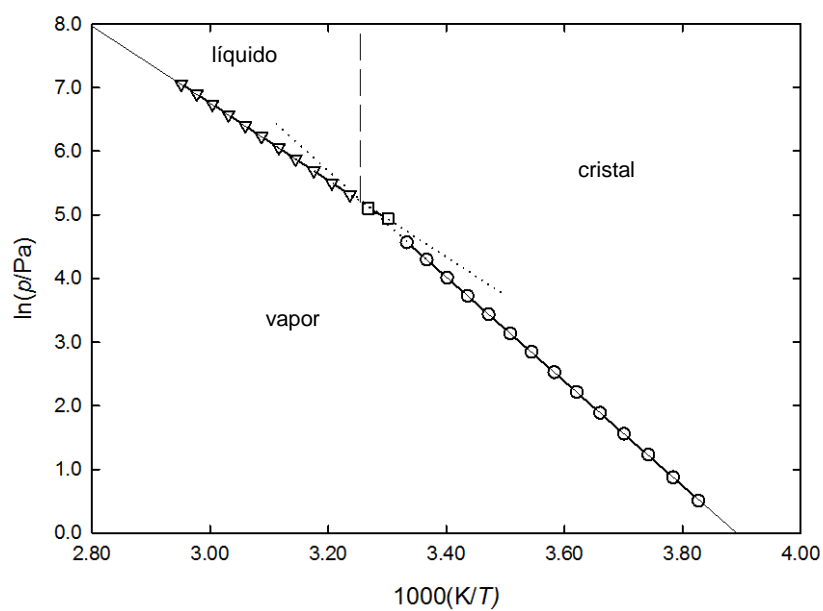
Os diagramas de fases dos isómeros 3-fluorobenzonitrilo e 4-fluorobenzonitrilo encontram-se nas figuras 8.18 e 8.19.

A temperatura de fusão do isómero 3-fluorobenzonitrilo ( $T_{\text{fusão}} = 285.65 \text{ K}$  <sup>[28]</sup>), recentemente medida por DSC, difere significativamente do valor descrito nos catálogos comerciais como  $257.15 \text{ K}$  <sup>[29]</sup>. Contudo, o valor obtido por Vasylyeva e Merz <sup>[28]</sup> é semelhante ao valor da temperatura do ponto triplo, determinado para o isómero 3-fluorobenzonitrilo:  $287.66 \text{ K}$  <sup>[27]</sup>.

A temperatura do ponto triplo do isómero 4-fluorobenzonitrilo obtida neste trabalho ( $T_{\text{fusão}} = 307.31 \text{ K}$  <sup>[27]</sup>) é concordante com a temperatura de fusão apresentada pelo catálogo comercial da Aldrich <sup>[29]</sup>, embora seja  $4.3 \text{ K}$  menor do apresentado por Vasylyeva e Merz ( $T_{\text{fusão}} = 311.65 \text{ K}$  <sup>[28]</sup>).



**Figura 8.18.** Diagrama de fases do isómero 3-fluorobenzonitrilo. ▽ representa as pressões de vapor da fase líquida; ○ representa as pressões de vapor da fase cristalina. Ponto triplo: 287.66 K,  $p = 64.13$  Pa.



**Figura 8.19.** Diagrama de fase do isómero 4-fluorobenzonitrilo. ▽ representa as pressões de vapor da fase líquida; ◻ representa as pressões de vapor do líquido sobrearrefecido; ○ representa as pressões de vapor da fase cristalina. Ponto triplo: 307.31 K,  $p = 184.8$  Pa.

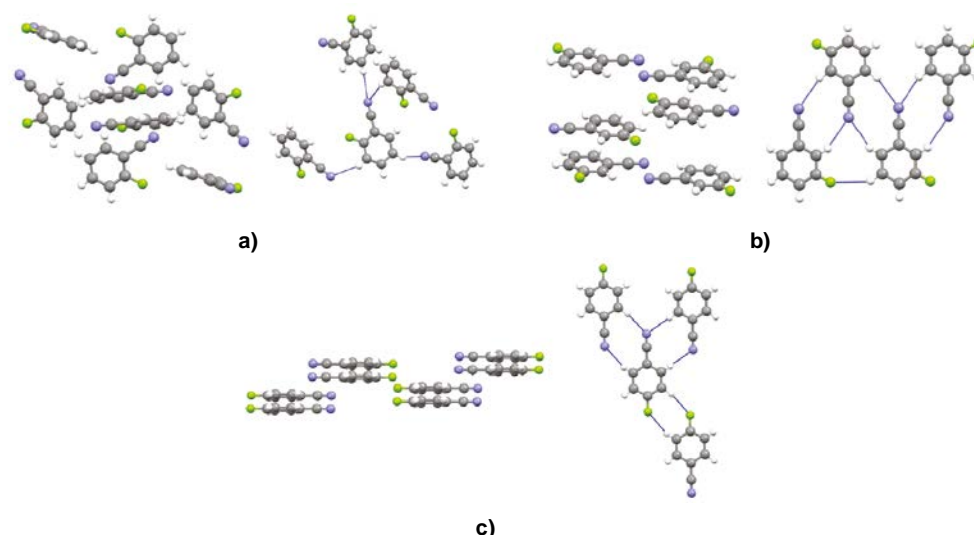
Na tabela 8.11 encontram-se reunidos os valores de entalpias, entropias e energias de Gibbs molares padrão das transições de fase, à  $T = 298.15$  K, calculadas a partir dos valores de pressões de vapor, a diferentes temperaturas.

A entalpia molar de sublimação padrão do isómero 4-fluorobenzonitrilo determinada por microcalorimetria Calvet (tabela 5.15, no capítulo 5) é semelhante ao valor determinado pelas pressões de vapor, a diferentes temperaturas (tabela 8.11). Contudo, a entalpia de vaporização dos isómeros 2- e 3-fluorobenzonitrilo, calculados a partir das pressões de vapor são, respetivamente, 3.5 e 3.8 kJ·mol<sup>-1</sup> inferiores aos valores obtidos por microcalorimetria Calvet. Considerando o curto intervalo de temperaturas e o pequeno número de pontos experimentais (*p*, *T*) medidos na fase líquida destes isómeros, os valores calorimétricos de entalpias de vaporização foram utilizados no calculo da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso, dos isómeros 2- e 3-fluorobenzonitrilo (tabela 8.1).

**Tabela 8.11.** Entalpias molares de transição de fase padrão,  $\Delta_{cr,l}^g H_m^o(298.15\text{ K})$ , entropias molares de transição de fase padrão,  $\Delta_{cr,l}^g S_m^o(298.15\text{ K})$ , e energias molares de Gibbs padrão,  $\Delta_{cr,l}^g G_m^o(298.15\text{ K})$ , a *T* = 298.15 K, dos isómeros do fluorobenzonitrilo.

Fase	$\frac{\Delta_{cr,l}^g H_m^o(298.15\text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr,l}^g G_m^o(298.15\text{ K})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr,l}^g S_m^o(298.15\text{ K})}{\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}}$
2-Fluorobenzonitrilo			
Líquido	51.6 ± 0.1	17.95 ± 0.01	112.9 ± 0.3
3-Fluorobenzonitrilo			
Cristal	65.4 ± 0.3	15.84 ± 0.03	166.2 ± 1.0
Líquido	49.8 ± 1.2	16.40 ± 0.02	112.0 ± 4.0
4-Fluorobenzonitrilo			
Cristal	67.7 ± 0.1	17.64 ± 0.01	167.9 ± 0.3
Líquido	51.8 ± 0.1	17.14 ± 0.01	116.2 ± 0.3

A figura 8.20 representa as estruturas cristalográficas dos isómeros monofluorados do benzonitrilo obtidas por raios-X <sup>[28,30]</sup>, segundo uma camada e por perfil de duas camadas, formadas por ligações de hidrogénio C–H···F e C–H···N, interações dipolo-dipolo do tipo F···F e CN···NC, bem como interações  $\pi \cdots \pi$ .



**Figura 8.20.** Perfil de duas camadas (esquerda) e uma camada (direita) constituintes da célula unitária do isómero a) 2-fluorobenzonitrilo, b) 3-fluorobenzonitrilo e c) 4-fluorobenzonitrilo [28,30].

O grupo ciano apresenta um papel determinante na estrutura cristalografia do isómero 2-fluorobenzonitrilo. Este isómero apresenta uma estrutura não organizada, formada apenas por interações  $\text{CN}\cdots\text{H}-\text{C}$  fracas, em que o hidrogénio de uma molécula vizinha, que se encontra em posição *meta* relativamente ao grupo ciano da respetiva estrutura, interage com o grupo ciano de uma outra molécula com uma distância (0.262 nm [28]) semelhante às interações observadas no empacotamento do cristal do benzonitrilo (0.266 nm [31]). A baixa temperatura de fusão deste composto ( $T_{\text{fusão}} = 259.45 \text{ K}$  [28]) reflete as fracas interações intermoleculares do 2-fluorobenzonitrilo, em comparação com o 3-fluorobenzonitrilo ( $T_{\text{fusão}} = 287.66 \text{ K}$  [27]) e o 4-fluorobenzonitrilo ( $T_{\text{fusão}} = 307.31 \text{ K}$  [27]).

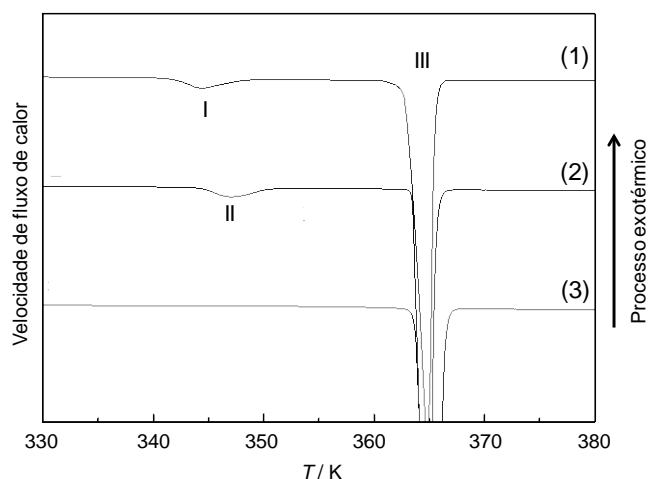
Estudos cristalográficos, realizados por Vasylyeva e Merz [28], evidenciam a presença do mesmo tipo de interações intermoleculares e uma organização semelhante nos isómeros 3-fluorobenzonitrilo e 4-fluorobenzonitrilo. Esta observação não segue a tendência de outros derivados halogenados do benzonitrilo. No caso dos isómeros bromobenzonitrilo e iodobenzonitrilo, a rede cristalina dos derivados *para* difere dos respetivos isómeros *orto* e *meta*, estando organizadas no cristal linearmente por interações  $\text{C}-\text{X}\cdots\text{NC}$ , em que X corresponde ao átomo de halogéneo [32].

Na estrutura cristalográfica do 3-fluorobenzonitrilo, cada camada é formada por moléculas dispostas antiparalelamente e ligadas entre si por interações  $\text{CN}\cdots\text{H}-\text{C}$  (0.268 nm) e  $\text{F}\cdots\text{H}-\text{C}$  (0.257 nm). Por sua vez, as moléculas de 4-fluorobenzonitrilo encontram-se dispostas paralelamente entre si, igualmente ligadas pelas interações  $\text{CN}\cdots\text{H}-\text{C}$  (0.262 nm [30]) e  $\text{F}\cdots\text{H}-\text{C}$  (0.270 nm [30]). Ambos isómeros apresentam para as interações  $\text{CN}\cdots\text{H}-\text{C}$  distâncias semelhantes à observada na estrutura cristalográfica do benzonitrilo (0.266 nm

<sup>[31]</sup>) e superiores à interação F...H-C, verificada no fluorobenzeno (0.247 nm <sup>[33]</sup>). Embora a interação CN...H-C apresente a mesma distância em ambos os isómeros fluorados, a interação F...H-C no 3-fluorobenzonitrilo apresenta uma distância menor do que a do 4-fluorobenzonitrilo. Esta observação não se reflete nos valores da entalpia molar de sublimação padrão, apresentados na tabela 8.11, em que o 4-fluorobenzonitrilo apresenta um valor ligeiramente superior ao do 3-fluorobenzonitrilo. Esta diferença poderá ser devida às interações atrativas  $\pi \cdots \pi$  entre os anéis, observadas no isómero 4-fluorobenzonitrilo.

### 8.1.5.2. Isómeros clorados do benzonitrilo

Na seção 6.6.2.1., no capítulo 6, encontram-se os resultados experimentais dos isómeros clorados do benzonitrilo obtidos por calorimetria diferencial de varrimento, DSC. Como foi anteriormente referido, para o 2- e 3-clorobenzonitrilo não foram observadas transições de fase antes do pico correspondente à fusão de cada composto. Contudo, para o 4-clorobenzonitrilo foram observadas duas transições de fase antes do pico da fusão, consoante o processo de purificação - figura 8.21.



**Figura 8.21.** Termograma do isómero 4-clorobenzonitrilo: (1): amostra sublimada; (2): amostra proveniente da recristalização em etanol; (3): amostra reaquescida da amostra (1) e (2).

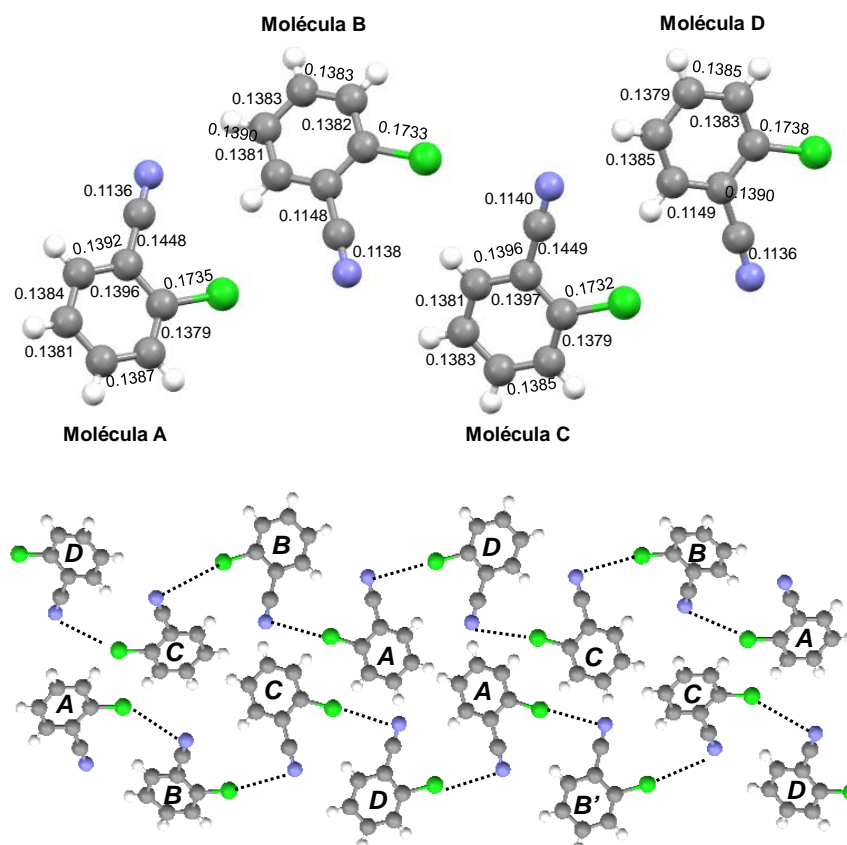
Desiraju e Harlow <sup>[34]</sup> determinaram a estrutura cristalográfica do isómero 4-clorobenzonitrilo, tendo detetado duas formas polimórficas: uma forma (amostra sublimada), em que as moléculas se encontram organizadas linearmente através de interações intermoleculares CN...Cl, em camadas empilhadas antiparalelamente: a segunda forma polimórfica (amostra cristalizada em etanol), em que as moléculas se encontram

organizadas numa conformação em zig-zag através de interações  $\text{CN}\cdots\text{Cl}$ , sendo as camadas empilhadas paralelamente entre si, com uma distância entre duas camadas menor do que a existente no polimorfo resultante do processo de sublimação, favorecendo as interações  $\pi\cdots\pi$  entre os anéis benzénicos.

A figura 8.21 apresenta os termogramas de DSC que caracterizam os diferentes polimorfos deste isómero, obtidos por sublimação (1) e por recristalização em etanol (2). A transição de fase I, observada nos cristais obtidos por sublimação, ocorre à temperatura de 341.8 K, cerca de 2 K abaixo da transição de fase II, presente na amostra de cristais obtidos por recristalização em etanol. De acordo com a regra da densidade <sup>[35]</sup>, o polimorfo mais estável apresenta uma massa volúmica maior. O polimorfo formado no processo de sublimação (transição I) apresenta a maior massa volúmica ( $1.441 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , de acordo com os estudos de raio-X <sup>[34]</sup>), bem como a mais elevada temperatura de fusão,  $\langle T_{\text{trans}}(\text{I}) \rangle = (344.1 \pm 0.2) \text{ K}$ . Por sua vez, os cristais obtidos por recristalização em etanol (transição II) mostram ser os mais instáveis, apresentando a menor massa volúmica ( $1.429 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , de acordo com os estudos de raio-X <sup>[34]</sup>) e a menor temperatura de fusão,  $\langle T_{\text{trans}}(\text{I}) \rangle = (341.8 \pm 0.4) \text{ K}$ .

A transição III corresponde à fusão do 4-clorobenzonitrilo, apresentando um pico endotérmico, estreito e pronunciado, à temperatura de  $(363.5 \pm 0.2) \text{ K}$ . Após o arrefecimento, ambas amostras (1) e (2) foram submetidas a uma segunda medição, na qual apenas se observou o pico correspondente à fusão do composto, apontando para a irreversibilidade das transições de fase I e II com a temperatura. É de notar que, no estudo das pressões de vapor dos isómeros monoclorados do benzonitrilo foi utilizada uma amostra de composto sublimada, tendo sido usada numa gama de temperaturas inferiores às transições de fase observadas por DSC.

A estrutura cristalográfica do isómero 2-clorobenzonitrilo, revelada por Britton <sup>[36]</sup>, mostra que a célula unitária deste isómero é constituída por quatro moléculas cristalograficamente independentes, aparentemente idênticas em pares:  $A=C$  e  $B=D$ , mas apresentando diferenças nas geometrias (figura 8.22). Cada molécula apresenta duas interações intermoleculares,  $\text{CN}\cdots\text{Cl}$ , ambas maiores do que a distância de van der Waals (0.330 nm).



**Figura 8.22.** Quatro moléculas cristalograficamente independentes (em cima) de 2-clorobenzonitrilo presentes na célula unitária do cristal (em baixo). Linhas a tracejado representam as interações  $\text{CN}\cdots\text{Cl}$  <sup>[36]</sup>. Os comprimentos de ligação estão expressos em nanómetros.

O isómero 2-clorobenzonitrilo apresenta o valor de entalpia molar de sublimação padrão mais baixo, refletindo a fraca grandeza das interações intermoleculares. Este facto, corresponde à tendência já descrita para outros compostos orgânicos <sup>[37-40]</sup>: a entalpia de sublimação do 2-clorobenzonitrilo é menor do que a do 4-clorobenzonitrilo (tabela 4.8, capítulo 4). A diferença de  $4.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  das entalpias de sublimação pode ser resultado de três situações:

**a) Hipótese 1:** distâncias das interações intermoleculares  $\text{CN}\cdots\text{Cl}$

As estruturas cristalográficas de 4-clorobenzonitrilo apresentam o mesmo número e tipo de interações intermoleculares,  $\text{CN}\cdots\text{Cl}$ , que o isómero 2-clorobenzonitrilo, diferindo nas distâncias entre os átomos de moléculas vizinhas, como mostra a tabela 8.12.

A distância média das interações  $\text{CN}\cdots\text{Cl}$  no isómero 2-clorobenzonitrilo ( $0.3429 \text{ nm}$ ) é superior à distância do mesmo tipo de interação nos dois polimorfos encontrados no 4-

clorobenzonitrilo, podendo ser suficiente para justificar a diferença de  $4.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  das entalpias de sublimação.

**Tabela 8.12.** Distâncias das ligações intermoleculares  $\text{CN}\cdots\text{Cl}$  nos isómeros 2-clorobenzonitrilo e 4-clorobenzonitrilo.

Composto	$d(\text{CN}\cdots\text{Cl}) / \text{nm}$
2-Clorobenzonitrilo	0.3380 <sup>[36]</sup> 0.3394 <sup>[36]</sup> 0.3466 <sup>[36]</sup> 0.3477 <sup>[36]</sup>
4-Clorobenzonitrilo	Polimorfo obtido por sublimação 0.3350 <sup>[34]</sup> Polimorfo obtido por recristalização em etanol 0.3370 <sup>[34]</sup>

**b) Hipótese 2:** Interações entre anéis benzénicos de modo *sandwich*.

Esta hipótese é suportada pelas interações em camadas sobrepostas <sup>[41,42]</sup>, cujo termo em inglês se traduz por *stacking interactions*. Na estrutura cristalográfica do 4-clorobenzonitrilo, as camadas de moléculas encontram-se perfeitamente sobrepostas entre si (em modo *sandwich* <sup>[41]</sup>), favorecendo as interações dispersivas, enquanto as moléculas do isómero 2-clorobenzonitrilo não se encontram organizadas com os anéis benzénicos sobrepostos perfeitamente.

Estudos teóricos realizados por Wheeler <sup>[41]</sup> (tabela 8.13) estimaram a energia de interação entre dímeros de moléculas  $p\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}\cdots p\text{-C}_6\text{H}_5\text{Y}$  empacotadas no modo *sandwich*, relativamente ao dímero do benzeno.

**Tabela 8.13.** Energias de interação relativas a X, Y = H,  $E_{\text{int}}^{\text{rel}}$ , estimadas por CCSD(T)/AVTZ, para os dímeros em *sandwich*  $p\text{-C}_6\text{H}_5\text{X}\cdots p\text{-C}_6\text{H}_5\text{Y}$ .

X	Y	$-\frac{E_{\text{int}}^{\text{rel}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
F	F	8.45
CN	CN	3.47
CN	F	6.10
CN	CH <sub>3</sub>	6.07

As energias de interação relativas dos vários dímeros dos derivados do benzonitrilo possuem energias de interação que variam entre  $3.47 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $6.07 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , que estão de



acordo com a diferença das entalpias de sublimação do 4-clorobenzonitrilo e 2-clorobenzonitrilo,  $(4.4 \pm 3.5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

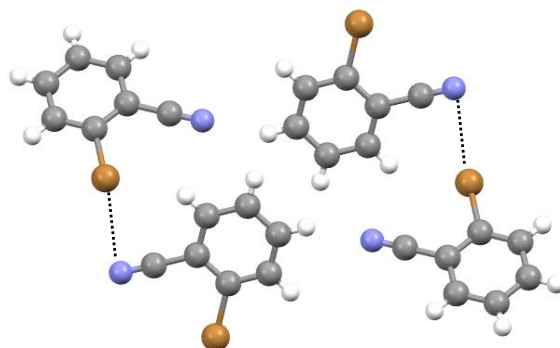
**c) Hipótese 3:** Interações  $\pi$ - $\pi$  entre anéis benzénicos.

Estudos recentes <sup>[43-46]</sup> demonstraram que substituintes com forte capacidade de atrair densidade eletrónica, ao reduzirem a nuvem eletrónica de eletrões  $\pi$ , estão a contribuir para reduzir a repulsão eletrostática, fortalecendo as interações das moléculas entre camadas. Como os estudos da aromaticidade por NICS (tabela 8.5) indicam, a capacidade dos substituintes do isómero 2-clorobenzonitrilo atrair densidade eletrónica é pequena, quando comparada com a do 4-clorobenzonitrilo. Desta forma, o excesso de eletrões  $\pi$  no anel de 2-clorobenzonitrilo resulta em fracas interações  $\pi$ - $\pi$  entre os anéis benzénicos, refletindo-se no menor valor de entalpia de sublimação.

### 8.1.5.3. Isómeros bromados do benzonitrilo

Os isómeros 2-bromobenzonitrilo e 4-bromobenzonitrilo apresentam o mesmo valor de entalpia molar de sublimação padrão (tabela 4.11, capítulo 4), contrariando a tendência dos isómeros monoclorados e de outros derivados benzénicos <sup>[38-40]</sup>.

A estrutura cristalográfica do isómero 4-bromobenzonitrilo <sup>[34]</sup> apresenta as moléculas organizadas linearmente através de fortes ligações intermoleculares  $\text{CN} \cdots \text{Br}$  (0.3249 nm). As moléculas do isómero 2-bromobenzonitrilo <sup>[36]</sup>, no cristal, estão ligadas numa forma semelhante ao 2-clorobenzonitrilo, através de ligações  $\text{CN} \cdots \text{Br}$  (0.3327 nm), de menor comprimentos que as distâncias normais de van der Waals (0.340 nm) - figura 8.23.

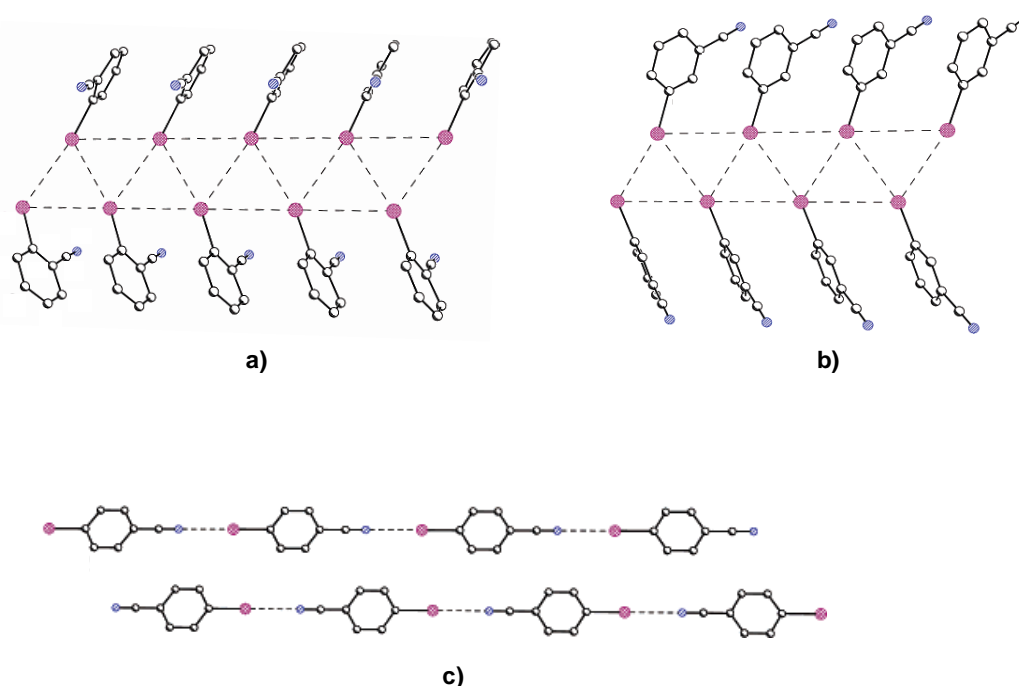


**Figura 8.23.** Célula unitária do cristal de 2-bromobenzonitrilo. Linhas a tracejado representam as interações  $\text{CN} \cdots \text{Br}$  <sup>[36]</sup>.

Apesar das distâncias entre os dois isómeros serem ligeiramente diferentes, o fato das interações  $\text{CN}\cdots\text{Br}$  no 2-bromobenzonitrilo ( $0.3327\text{ nm}^{[36]}$ ) sugerirem menores distâncias que as características distâncias de van der Waals ( $0.340\text{ nm}$ ) pode estar relacionado com a semelhança dos valores das entalpias de sublimação.

#### 8.1.5.4. Isómeros iodados do benzonitrilo

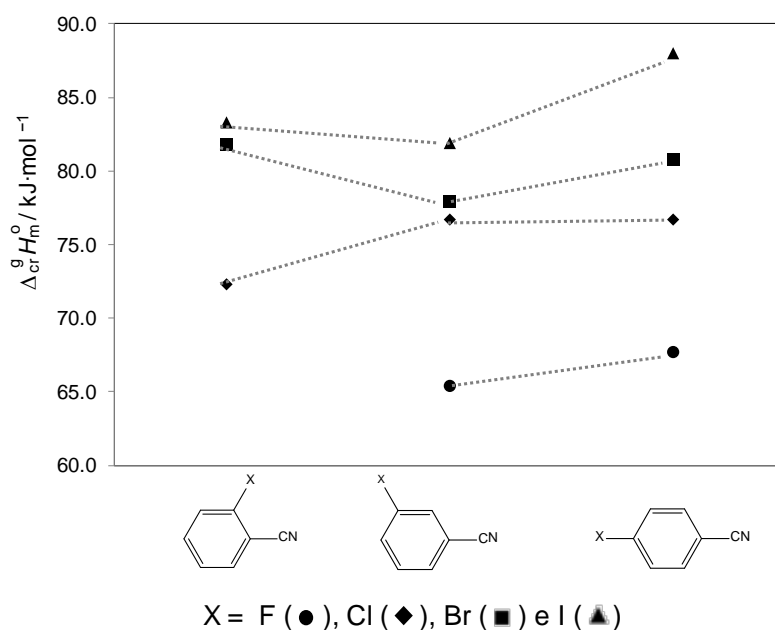
Na malha cristalina dos isómeros 2-iodobenzonitrilo <sup>[47]</sup> e 3-iodobenzonitrilo <sup>[47]</sup> surgem interações intermoleculares  $\text{I}\cdots\text{I}$ , em zig-zag, como se encontra representada na figura 8.24. As moléculas da malha do 4-iodobenzonitrilo <sup>[34]</sup>, no cristal, estão dispostas linearmente através de interações  $\text{CN}\cdots\text{I}$ , mais fortes do que as interações  $\text{I}\cdots\text{I}$ , o que se reflete num valor de entalpia de sublimação mais elevado do que os valores de entalpia de sublimação de 2- e 3-iodobenzonitrilo (tabela 4.14, capítulo 4). A entalpia molar de sublimação do isómero 2-iodobenzonitrilo é  $4.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  menor do que a do 4-iodobenzonitrilo, indicando a fraca intensidade da interação  $\text{I}\cdots\text{I}$  relativamente à interação  $\text{CN}\cdots\text{I}$ . Os dados cristalográficos suportam esta conclusão: a distância a que se dá a interação  $\text{CN}\cdots\text{I}$ , presente no 4-iodobenzonitrilo ( $0.3127\text{ nm}^{[34]}$ ) é menor do que a distância nas interações de van der Waals ( $0.353\text{ nm}^{[2]}$ ), enquanto que a distância da interação  $\text{I}\cdots\text{I}$  ( $0.4204\text{ nm}^{[47]}$ ), presente no 2-iodobenzonitrilo, é maior do que a distância de van der Waals ( $0.396\text{ nm}^{[2]}$ ).



**Figura 8.24.** Célula unitária do isómero a) 2-iodobenzonitrilo<sup>[47]</sup>, b) 3-iodobenzonitrilo<sup>[47]</sup> e c) 4-iodobenzonitrilo<sup>[34]</sup>.

### 8.1.5.5. Comentários finais

A figura 8.25 apresenta as entalpias molares de sublimação e fusão padrão dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo. As entalpias molares de sublimação padrão dos isómeros acompanham o aumento do volume do átomo de halogéneo, refletindo o aumento da natureza dispersiva à medida que se passa dos isómeros monofluorados até aos isómeros monoiodados.



**Figura 8.25.** Representação gráfica das entalpias molares de sublimação padrão dos isómeros monohalogenados do benzonitrilo.

Os isómeros com os átomos de halogéneo na posição *para* relativamente ao grupo ciano apresentam o valor de entalpia de sublimação da respetiva série mais elevado. Os isómeros 4-clorobenzonitrilo, 4-bromobenzonitrilo e 4-iodobenzonitrilo apresentam o mesmo tipo de organização no cristal <sup>[34]</sup>, em que as entalpias de sublimação aumentam com a diminuição da distância entre as interações  $\text{CN}\cdots\text{X}$  (tabela 8.14). Esta observação também se relaciona com a eletronegatividade do átomo de halogéneo: quanto menos eletronegativo e mais volumoso é o átomo de halogéneo, mais forte se torna a interação intermolecular,  $\text{CN}\cdots\text{X}$ , promovendo uma componente dispersiva da interação.

**Tabela 8.14.** Relação entre a distância da interação intermolecular  $\text{CN}\cdots\text{X}$  e a entalpia molar de sublimação padrão do 4-halobenzonitrilo.

Composto	$d(\text{CN}\cdots\text{X})^{[34]} / \text{nm}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} H_{\text{m}}^{\text{o}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$
4-Clorobenzonitrilo	0.3370	$76.7 \pm 0.4$
4-Bromobenzonitrilo	0.3249	$80.8 \pm 0.5$
4-Iodobenzonitrilo	0.3127	$88.0 \pm 0.3$

No caso dos isómeros monobromados, a diferença da entalpia de sublimação entre o 2-bromobenzonitrilo e 4-bromobenzonitrilo é de apenas  $1.0 \pm 0.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Apesar das moléculas dos dois isómeros não apresentarem a mesma organização na malha cristalina, as moléculas apresentam a mesma interação intermolecular,  $\text{CN}\cdots\text{Br}$ . A distância da interação  $\text{CN}\cdots\text{X}$  no isómero 2-bromobenzonitrilo é inferior à distância do van der Waals justificando a diferença de  $9.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  na entalpia de sublimação relativamente ao 2-clorobenzonitrilo.

## 8.1.6. Entropia e simetria dos isómeros monohalogenados

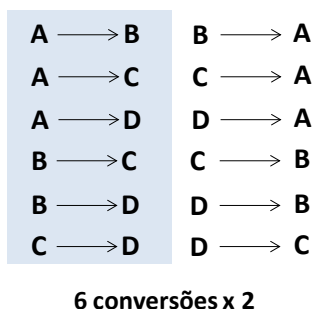
### 8.1.6.1. Isómeros fluorados do benzonitrilo

O isómero 4-fluorobenzonitrilo apresenta uma operação de simetria, correspondendo a ( $\sigma_{\text{sim}} = 2$ )<sup>[30]</sup>. Retirando essa contribuição,  $R\ln(\sigma_{\text{sim}} = 2)$ , a entropia de sublimação de 4-fluorobenzonitrilo aumentaria de  $167.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  para  $173.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Atendendo à não simetria do 3-fluorobenzonitrilo, a entropia de sublimação do isómero 3-fluorobenzonitrilo deveria de ser idêntica à do 4-fluorobenzonitrilo, sem a contribuição da simetria, isto é,  $\Delta_{\text{cr}}^{\text{g}} S_{\text{m}}^{\text{o}}(3\text{-fluorobenzonitrilo})$  previsto seria  $173.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Porém, o valor obtido experimentalmente é  $7.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  inferior ao valor medido (tabela 8.11), podendo estar relacionado com a disposição das moléculas na malha cristalina. As camadas do isómero 3-fluorobenzonitrilo estão dispostas antiparalelamente entre si, apresentando um certo grau de degenerescência, em que um grupo de moléculas apresentam os átomos de flúor direcionados para um lado, enquanto os átomos de flúor do outro grupo de moléculas se encontram direcionados para o lado oposto<sup>[28]</sup>, como mostra a figura 8.20, b). Esta organização pode favorecer o aumento da entropia no cristal,  $S^{\text{o}}(\text{cr})$ , e, consequentemente, a diminuição da entropia de sublimação do 3-fluorobenzonitrilo.

### 8.1.6.2. Isómeros clorados do benzonitrilo

Os isómeros monoclorados do benzonitrilo contrariam a tendência verificada para outros derivados benzénicos<sup>[9,48,49]</sup>, incluindo os fluorobenzonitrilos, em que o isómero maior simetria, o derivado benzénico *para*-disubstituído, apresenta a menor entropia de sublimação. Atendendo aos valores apresentados na tabela 4.8 (Capítulo 4), o 2-clorobenzonitrilo apresenta o valor da entropia de sublimação mais baixo de todos os isómeros.

A célula unitária do isómero 2-clorobenzonitrilo repete a disposição das quatro moléculas independentes quatro vezes (figura 8.22), estando denotadas como A, B, C e D. No mesmo estudo onde foi determinada a estrutura cristalográfica do isómero 2-clorobenzonitrilo, Britton<sup>[36]</sup> verificou que as quatro moléculas sofrem seis conversões, como representa a figura 8.26, a sombreado. Dado que cada molécula deste isómero não-simétrico se pode converter quase perfeitamente noutra, com uma pequena diferença nos comprimentos e ângulos de ligação intramoleculares, através de uma operação de simetria, Britton<sup>[36]</sup> chamou a estas operações, operações de pseudosimetria<sup>[50-52]</sup>.



**Figura 8.26.** Operações de simetria na célula unitária do isómero 2-clorobenzonitrilo.

No caso do 2-clorobenzonitrilo, cada uma destas pseudoconversões equivale a um número de simetria,  $\sigma_{\text{sim}}$ , de dois (por exemplo, A→B necessita da operação B→A, para voltar à estrutura inicial). Desta forma, o número de posições que a molécula pode adquirir no cristal,  $\sigma_{\text{sim}}$ , será igual a 12 (6 x 2, figura 8.26). Retirando a contribuição da simetria,  $R\ln(\sigma_{\text{sim}} = 12)$ , a entropia de sublimação do isómero 2-clorobenzonitrilo aumentaria de 158.1 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> para 178.8 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, um valor ainda inferior ao entropia de sublimação semelhante ao 3-clorobenzonitrilo (184.9 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>), podendo existir a influência de um efeito adicional.

O 4-clorobenzonitrilo, tal como o respetivo isómero monofluorado, apresenta um número de simetria de dois que, retirado a contribuição da simetria de  $R\ln(\sigma_{\text{sim}} = 2)$ , o valor

da entropia de sublimação aumenta de  $178.4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  para  $184.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , valor idêntico ao do isômero 3-clorobenzonitrilo ( $184.9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).

#### 8.1.6.3. Isômeros bromados do benzonitrilo

O valor da entropia molar de sublimação do isômero mais simétrico, 4-bromobenzonitrilo, é o menor dos três isômeros (tabela 4.11, capítulo 4) que, quando removida a contribuição da simetria,  $R\ln(\sigma_{\text{sim}} = 2)$ , o valor aumenta de  $175.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  para  $181.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , um valor idêntico ao 3-bromobenzonitrilo,  $(182.7 \pm 1.8) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

#### 8.1.6.4. Isômeros iodados do benzonitrilo

As entropias de sublimação dos iodobenzonitrilo não seguem a tendência dos restantes isômeros monohalogenados: o isômero 2-iodobenzonitrilo apresenta o valor mais baixo de entropia de sublimação. Posto isto, removendo a contribuição da simetria,  $R\ln(\sigma_{\text{sim}} = 2)$ , no isômero 4-iodobenzonitrilo, o valor obtido ( $191.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) não se torna idêntico ao isômero 3-iodobenzonitrilo ( $181.6 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), como se verificou nos respetivos isômeros monoclorado e monobromado.

## 8.2. Derivados Dihalogenados do Benzonitrilo

### 8.2.1. Entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso

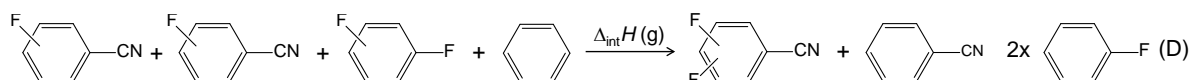
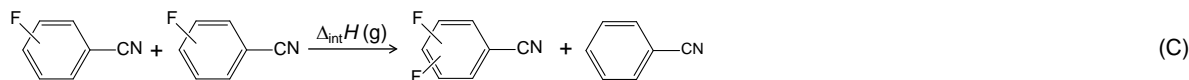
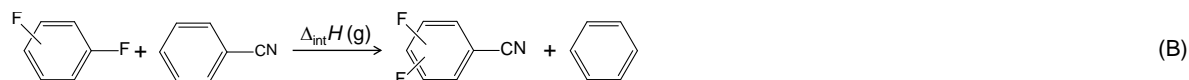
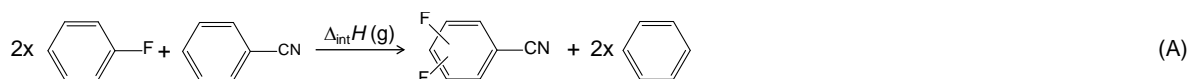
#### 8.2.1.1. Compostos difluorados

Na tabela 8.15 são apresentados os valores das entalpias molares de formação padrão, no estado condensado,  $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l})$ , e entalpias molares de transição padrão da fase condensada para a fase gasosa,  $\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^\circ$ , utilizados no cálculo do respetivo valor de entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso,  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ , de cada composto difluorado estudado neste trabalho.

**Tabela 8.15.** Entalpias molares de formação padrão ( $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ ), a  $T = 298.15 \text{ K}$  dos isómeros difluorados do benzonitrilo.

Composto	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{cr,l})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr,l}}^g H_m^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
2,3-Difluorobenzonitrilo (l)	$202.0 \pm 2.0$	$56.1 \pm 0.6$	$-133.5 \pm 2.1$
2,4-Difluorobenzonitrilo (cr)	$248.1 \pm 1.9$	$72.8 \pm 0.5$	$-162.9 \pm 2.0$
2,5-Difluorobenzonitrilo (cr)	$234.8 \pm 1.9$	$70.1 \pm 0.5$	$-152.3 \pm 2.0$
2,6-Difluorobenzonitrilo (cr)	$234.3 \pm 2.0$	$69.3 \pm 0.5$	$-152.6 \pm 2.1$
3,4-Difluorobenzonitrilo (cr)	$226.3 \pm 1.9$	$71.2 \pm 0.5$	$-142.7 \pm 2.0$
3,5-Difluorobenzonitrilo (cr)	$239.6 \pm 1.9$	$71.5 \pm 0.6$	$-155.7 \pm 2.0$

As entalpias das reações hipotéticas,  $\Delta_{\text{int}} H(\text{g})_{\text{exp}}$ , dos isómeros difluorados do benzonitrilo, no estado gasoso, representadas pela equação química geral da figura 8.28, foram calculadas a partir das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, determinadas experimentalmente (tabela 8.14 e anexo I), encontrando-se reunidas na tabela 8.15. Na mesma tabela, são apresentadas as respetivas entalpias de reação,  $\Delta_{\text{int}} H(\text{g})_{\text{comp}}$ , derivadas a partir das entalpias de formação, no estado gasoso, a  $T = 298.15 \text{ K}$ , estimadas computacionalmente (tabela 7.2, capítulo 7). A diferença entre os valores experimental e computacional encontra-se entre parêntesis.



**Figura 8.27.** Reações isodésmicas usadas para interpretar os resultados relativos aos isômeros difluorados do benzonitrilo, no estado gasoso.

**Tabela 8.16.** Entalpias de interação entre os substituintes dos isômeros de difluorobenzonitrilo, no estado gasoso, a  $T = 298.15$  K, determinadas experimental e computacionalmente.

Composto	$\frac{\Delta_{\text{int}}H(\text{g})_{\text{exp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{int}}H(\text{g})_{\text{comp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$					
		G3MP2B3		MP2/cc-pVTZ	B3LYP/ 6311++G(2d,2p)		
Reação (A)							
2,3-Difluorobenzonitrilo	47.8 ± 3.3	32.9	[14.9]	32.4	[15.4]	36.1	[11.7]
2,4-Difluorobenzonitrilo	18.4 ± 3.2	15.3	[3.1]	14.6	[3.8]	17.0	[1.4]
2,5-Difluorobenzonitrilo	29.0 ± 3.2	20.8	[8.2]	19.1	[9.9]	22.7	[6.3]
2,6-Difluorobenzonitrilo	28.7 ± 3.3	22.3	[6.4]	21.4	[7.3]	25.3	[3.4]
3,4-Difluorobenzonitrilo	38.6 ± 3.2	26.0	[12.6]	25.8	[12.8]	28.1	[10.5]
3,5-Difluorobenzonitrilo	25.6 ± 3.3	13.8	[11.8]	11.6	[14.0]	15.4	[10.2]
Reação (B)							
2,3-Difluorobenzonitrilo	27.1 ± 3.1	14.5	[12.6]	13.2	[13.9]	16.4	[10.7]
2,4-Difluorobenzonitrilo	13.2 ± 3.1	12.1	[1.1]	11.7	[1.5]	13.4	[−0.2]
2,5-Difluorobenzonitrilo	21.3 ± 2.7	14.9	[6.4]	13.5	[7.8]	16.7	[4.6]
2,6-Difluorobenzonitrilo	23.5 ± 3.1	19.2	[4.3]	18.5	[5.0]	21.6	[1.9]
3,4-Difluorobenzonitrilo	17.9 ± 3.1	7.7	[10.3]	6.6	[11.3]	8.3	[9.6]
3,5-Difluorobenzonitrilo	20.4 ± 3.1	10.6	[9.8]	8.7	[11.7]	11.8	[8.6]



.../...					
Reação (C)					
2,3-Difluorobenzonitrilo	36.8 ± 3.9	17.5 [19.3]	18.5 [18.3]	18.7 [18.1]	
2,4-Difluorobenzonitrilo	16.0 ± 3.7	2.6 [13.4]	2.3 [13.7]	2.9 [13.1]	
2,5-Difluorobenzonitrilo	18.0 ± 3.8	5.4 [12.6]	5.1 [12.9]	5.3 [12.7]	
2,6-Difluorobenzonitrilo	17.1 ± 3.4	2.5 [14.6]	14.2 [2.9]	2.7 [14.4]	
3,4-Difluorobenzonitrilo	36.8 ± 3.8	17.8 [19.0]	18.6 [18.2]	19.1 [17.7]	
3,5-Difluorobenzonitrilo	15.2 ± 3.4	2.9 [12.3]	2.7 [12.5]	3.2 [12.0]	
Reação (D)					
2,3-Difluorobenzonitrilo	16.1 ± 4.2	-0.8 [4.4]	-0.8 [16.8]	-1.0 [17.1]	
2,4-Difluorobenzonitrilo	10.8 ± 4.1	-0.5 [-1.1]	-0.6 [11.4]	-0.8 [11.6]	
2,5-Difluorobenzonitrilo	10.3 ± 4.2	-0.5 [10.8]	-0.5 [10.8]	-0.8 [11.1]	
2,6-Difluorobenzonitrilo	11.9 ± 3.8	-0.6 [12.5]	-0.6 [12.5]	-0.9 [12.8]	
3,4-Difluorobenzonitrilo	16.1 ± 4.2	-0.6 [16.7]	-0.6 [16.7]	-0.7 [16.8]	
3,5-Difluorobenzonitrilo	10.0 ± 3.9	-0.3 [10.3]	-0.2 [10.2]	-0.5 [10.5]	

Os valores de  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$  obtidos pela equação (A) refletem a contribuição entálpica representativa da totalidade da interação dos substituintes. As interações entre os três substituintes nos seis isómeros difluorados do benzonitrilo são todas entalpicamente desestabilizadoras. O isómero 2,4-difluorobenzonitrilo apresenta a menor destabilização entálpica, de apenas 18.4 kJ·mol<sup>-1</sup>. Enquanto os isómeros 2,3- e 3,4-difluorobenzonitrilos apresentam as maiores destabilizações entálpicas, de 47.8 kJ·mol<sup>-1</sup> e 38.6 kJ·mol<sup>-1</sup>, respetivamente.

A reação (B) considera a interação entre dois átomos de flúor para a formação do respetivo isómero difluorado. Comparando os valores de  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$  das reações hipotéticas (A) e (B), verifica-se que a presença de dois átomos de flúor em posição adjacente entre si no isómero 3,4-difluorobenzonitrilo é responsável pela instabilização entálpica de 20.7 kJ·mol<sup>-1</sup>.

A reação (C) considera apenas a interação entre o átomo de flúor e o grupo ciano avaliada através dos isómeros monofluorados, apresentados anteriormente. Esta interação não tem uma contribuição significativa no isómero 3,4-difluorobenzonitrilo, sendo os valores de  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$  das reações (A) e (C) idênticos, atendendo à incerteza associada. A entalpia de interação da reação (C) do 2,6-difluorobenzonitrilo diminui, indicando o peso energético desta interação na instabilização entálpica observada neste isómero.

Considerando as interações entre os dois átomos de flúor e entre cada átomo de flúor e o grupo ciano (reação (D)), as entalpias de reação,  $\Delta_{\text{int}}H(\text{g})_{\text{exp}}$ , dos seis isómeros não são nulas, dentro das incertezas associadas, suportando a existência de outro tipo de interações, além das referidas.

Os mesmos níveis de teoria utilizados nos isómeros monofluorados foram aplicados nos seis isómeros do difluorobenzonitrilo, continuando a descrever as  $\Delta_{\text{int}}H(\text{g})_{\text{comp}}$  das reações envolvendo as moléculas mais simples, reação (A), e os isómeros do difluorobenzeno, reação (B), como sendo mais instáveis do que as  $\Delta_{\text{int}}H(\text{g})_{\text{exp}}$  obtidas a partir de valores experimentais. A situação mantém-se quando as entalpias de reação estimadas computacionalmente consideram os isómeros dos monofluorobenzonitrilos, na reação (C). Desta forma, quando se considera os efeitos dos isómeros monofluorobenzonitrilos e dos difluorobenzenos, ocorre uma anulação de erros.

### 8.2.1.2. Compostos diclorados

As entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso,  $\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ , dos derivados diclorados do benzonitrilo estão reunidas na tabela 8.17, juntamente com as entalpias molares de formação padrão, no estado condensado,  $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$ , obtidas por calorimetria de combustão em bomba rotativa, e as entalpias molares de sublimação padrão,  $\Delta_{\text{cr}}^g H_m^\circ$ , derivadas pelas pressões de vapor medidas pelo método de efusão de Knudsen.

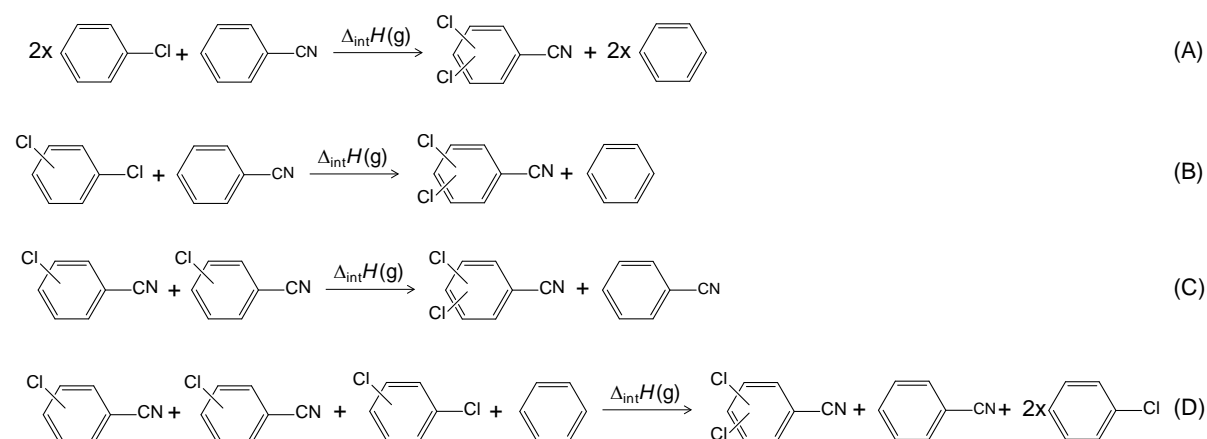
**Tabela 8.17.** Entalpias molares de formação padrão ( $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ ), a  $T = 298.15 \text{ K}$  dos isómeros clorados do benzonitrilo estudados.

Composto	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_m^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
2,3-Diclorobenzonitrilo (cr)	$92.1 \pm 1.4$	$82.4 \pm 0.5$	$174.5 \pm 1.5$
2,4-Diclorobenzonitrilo (cr)	$86.5 \pm 1.4$	$84.2 \pm 0.5$	$170.7 \pm 1.5$
2,5-Diclorobenzonitrilo (cr)	$85.6 \pm 1.4$	$87.3 \pm 0.5$	$172.9 \pm 1.5$
2,6-Diclorobenzonitrilo (cr)	$88.6 \pm 1.5$	$85.8 \pm 0.4$	$174.4 \pm 1.5$
.../...			
3,4-Diclorobenzonitrilo (cr)	$86.0 \pm 1.4$	$83.3 \pm 0.4$	$169.3 \pm 1.5$

3,5-Diclorobenzonitrilo (cr)	$92.0 \pm 1.4$	$75.7 \pm 0.4$	$167.7 \pm 1.5$
------------------------------	----------------	----------------	-----------------

Para avaliar a contribuição energética das interações entre os três substituintes nos isómeros diclorados do benzonitrilo, foram usadas quatro reações isódsmicas, representadas na figura 8.28:

- Reação (A): não considera quaisquer interações entre os substituintes, permitindo avaliar se a interação entre substituintes é entalpicamente estabilizadora ou desestabilizadora;
- Reação (B): considera apenas a interação entre os dois átomos de cloro;
- Reação (C): considera a interação entre cada átomo de cloro com o grupo ciano, com base nos isómeros monoclorados;
- Reação (D): considera as duas interações referidas nas reações (B) e (C).



**Figura 8.28.** Reações isodésmicas usadas para interpretar os resultados relativos aos isómeros diclorados do benzonitrilo, no estado gasoso.

**Tabela 8.18.** Entalpias de interação entre substituintes dos isômeros de diclorobenzonitrilo, no estado gasoso, a  $T = 298.15$  K, determinadas experimental e computacionalmente, dos isômeros diclorados do benzonitrilo.

Composto	$\frac{\Delta_{\text{int}}H(\text{g})_{\text{exp}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{int}}H(\text{g})_{\text{comp}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$					
		G3MP2B3		MP2/cc-pVTZ	B3LYP/ 6311++G(2d,2p)		
Reação (A)							
2,3-Diclorobenzonitrilo	20.0 ± 2.9	21.6	[−1.6]	20.8	[−0.8]	31.4	[−11.4]
2,4-Diclorobenzonitrilo	16.2 ± 2.9	15.1	[1.1]	13.2	[3.0]	19.1	[−2.9]
2,5-Diclorobenzonitrilo	18.4 ± 2.9	17.1	[1.3]	15.5	[2.9]	21.8	[−3.4]
2,6-Diclorobenzonitrilo	19.9 ± 3.0	13.5	[6.4]	17.7	[2.2]	28.4	[−8.5]
3,4-Diclorobenzonitrilo	14.8 ± 2.9	17.0	[−2.2]	16.8	[−2.0]	22.9	[−8.1]
3,5-Diclorobenzonitrilo	13.2 ± 2.9	13.5	[−0.3]	12.9	[0.3]	16.0	[−2.8]
Reação (B)							
2,3-Diclorobenzonitrilo	11.2 ± 3.4	12.5	[−1.3]	8.7	[2.5]	17.3	[−6.1]
2,4-Diclorobenzonitrilo	11.9 ± 3.4	11.9	[0.0]	10.2	[1.7]	15.3	[−3.4]
2,5-Diclorobenzonitrilo	17.3 ± 2.9	13.6	[3.7]	12.2	[5.1]	18.0	[−0.7]
2,6-Diclorobenzonitrilo	15.6 ± 3.4	10.4	[5.2]	14.6	[1.0]	24.5	[−8.9]
3,4-Diclorobenzonitrilo	6.0 ± 3.3	8.0	[−2.0]	4.7	[1.3]	8.8	[−2.8]
3,5-Diclorobenzonitrilo	8.9 ± 3.3	10.4	[−1.5]	9.9	[−1.0]	12.2	[−3.3]
Reação (C)							
2,3-Diclorobenzonitrilo	2.7 ± 3.3	6.9	[−4.2]	7.6	[−4.9]	12.4	[−9.7]
2,4-Diclorobenzonitrilo	1.5 ± 3.3	2.1	[−0.6]	2.0	[−0.5]	2.7	[−1.2]
2,5-Diclorobenzonitrilo	1.1 ± 3.3	2.4	[−1.3]	2.4	[−1.3]	2.8	[−1.7]
2,6-Diclorobenzonitrilo	1.1 ± 3.0	−4.7	[5.8]	9.0	[−7.9]	18.0	[−16.9]
3,4-Diclorobenzonitrilo	1.6 ± 3.3	7.6	[−6.0]	8.1	[−6.5]	12.5	[−10.9]
3,5-Diclorobenzonitrilo	−2.6 ± 3.0	2.4	[−5.0]	2.3	[−4.9]	3.1	[−5.7]
Reação (D)							
2,3-Diclorobenzonitrilo	−6.1 ± 4.2	−2.2	[−3.9]	−4.5	[−1.6]	−1.7	[−4.4]
2,4-Diclorobenzonitrilo	−2.8 ± 4.2	−1.1	[−1.7]	−1.1	[−1.7]	−1.2	[−1.6]
2,5-Diclorobenzonitrilo	0.0 ± 3.9	−1.1	[1.1]	−1.0	[1.0]	−1.1	[1.1]
2,6-Diclorobenzonitrilo	−3.2 ± 3.9	−7.9	[4.7]	−1.1	[−2.1]	−0.6	[−2.6]
3,4-Diclorobenzonitrilo	−7.2 ± 4.1	−1.5	[−5.7]	−4.0	[−3.2]	−1.6	[−5.6]
3,5-Diclorobenzonitrilo	−6.9 ± 3.9	−0.8	[−6.1]	−0.8	[−6.1]	−0.7	[−6.2]

De acordo com os valores apresentados na tabela 8.18, a  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$  da reação (A) mostra que as interações entre os dois átomos de cloro e o grupo ciano são entalpicamente desestabilizadora nos seis isómeros. Os dois isómeros cujos átomos de cloro não interagem diretamente com o grupo ciano (3,4-diclorobenzonitrilo e 3,5-diclorobenzonitrilo) são aqueles que apresentam uma entalpia de interação,  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$  (A), menos desestabilizadora, de  $14.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  e  $13.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respetivamente. Por outro lado, o 2,3-diclorobenzonitrilo e 2,6-diclorobenzonitrilo apresentam a maior desestabilização dos seis isómeros diclorados, de  $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Nos isómeros 2,4-diclorobenzonitrilo, 2,5-diclorobenzonitrilo e 2,6-diclorobenzonitrilo, a interação entre os dois átomos de cloro, observada pela reação (B), não representa uma contribuição energética significativa, apresentando praticamente a mesma desestabilização que a reação (A). Atendendo aos valores de  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$ , na reação (C), a instabilização observada para estes três isómeros é fundamentalmente devida à interação entre cada átomo de cloro e o grupo ciano.

Considerando a interação entre cada átomo de cloro com o grupo ciano, representada pela reação (C), a  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$  dos isómeros 3,4-diclorobenzonitrilo, 3,5-diclorobenzonitrilo e 2,3-diclorobenzonitrilo é bastante menor comparativamente aos valores obtidos pela reação (A). Contudo, a instabilização observada para estes três isómeros não é exclusivamente devida à interação entre os dois átomos de cloro. Atendendo à contribuição energética da interação entre cada átomo de cloro e o grupo ciano, na reação (C), a  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$  é nula, dentro da incerteza associada, para todos os isómeros, fazendo desta a principal interação nos seis isómeros diclorados do benzonitrilo.

As entalpias de interação,  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$ , da reação (D) são ligeiramente negativas para os seis isómeros diclorados, sendo ligeiramente superiores à incerteza associada, com exceção dos isómeros 2,4-diclorobenzonitrilo e 2,5-diclorobenzonitrilo. Esta observação é indicativa de que as interações analisadas pelas reações (B) e (C) não apresentam um carácter tão desestabilizador nos quatro isómeros diclorados como se preveria.

Os métodos G3MP2B3 e MP2-ccpVTZ descrevem corretamente a entalpia de reação dos seis isómeros diclorados, sendo as diferenças apresentadas entre parêntesis dentro ou muito próximas das incertezas associadas ao valor derivado a partir de valores experimentais. O método B3LYP, com um conjunto de funções de base 6-311++G(2d,2p), apresenta alguns desvios à  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$ , em particular, nos sistemas moleculares contendo 2,3-diclorobenzonitrilo, 2,6-diclorobenzonitrilo e 3,4-diclorobenzonitrilo. Na tabela 8.29, o mesmo método prevê para o 2-clorobenzonitrilo uma pequena instabilização relativamente

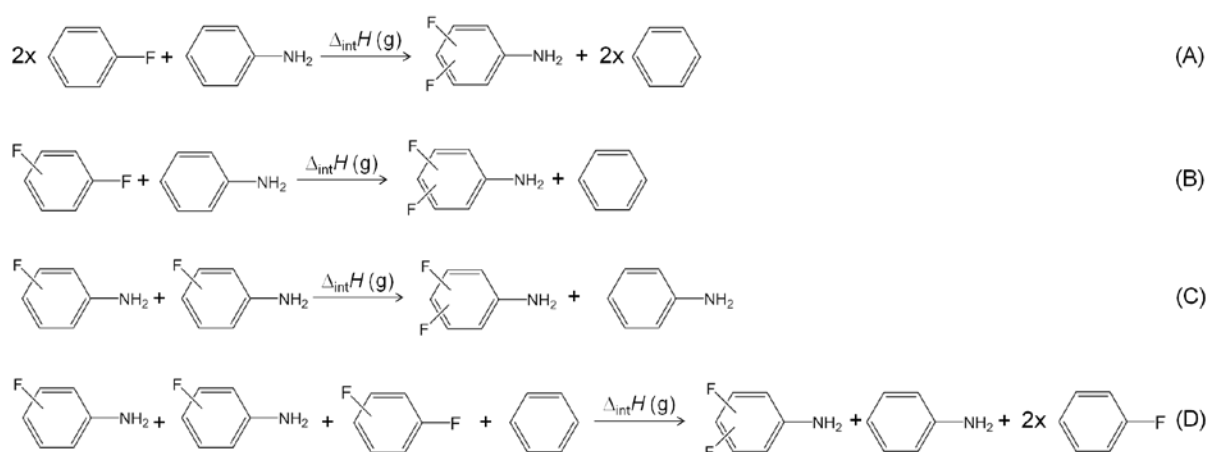
ao valor de  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$  dado que o átomo de cloro se encontra em posição adjacente ao grupo ciano. Na sequência desta observação, o método B3LYP prevê uma maior instabilização quando três substituintes estão posicionados nos carbonos benzénicos 1, 2 e 3.

### 8.2.1.3. Comentários finais.

As reações hipotéticas representadas pelas equações gerais das figuras 8.27 e 8.28 permitem avaliar nos isómeros dihalogenados do benzonitrilo qual a interação que apresenta uma maior contribuição energética: a interação halogéneo...halogéneo ou interação CN...halogéneo.

As entalpias de reação dos isómeros do difluorobenzonitrilo indicam uma contribuição energética de ambas as interações equilibrada. O isómero 3,4-difluorobenzonitrilo é a exceção, destacando-se por apresentar uma contribuição exclusiva da interação F...F, em posição *orto*. A segunda exceção recai no isómero 2,6-difluorobenzonitrilo, cuja interação CN...F é a contribuição energética predominante na  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$ , dado que a contribuição da interação F...F é muito pequena.

As quatro reações representadas pelas equações gerais apresentadas na figura 8.29, foram aplicadas aos isómeros 2,6-difluoroanilina e 3,4-difluoroanilina, cujas entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, das espécies intervenientes se encontram descritas no anexo I.



**Figura 8.29.** Reações isodésmicas usadas para interpretar os resultados relativos aos isómeros difluorados da anilina, no estado gasoso.

Os valores de  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$  apresentados na tabela 8.19, da reação (B) e (C) quando comparados com a reação (A) do isómero 2,6-difluoroanilina, indicam que a interação  $F\cdots H-(NH)$  é predominante mas não exclusiva, ao contrário do que é observado no isómero 2,6-difluorobenzonitrilo: considerando a interação  $F\cdots F$  observa-se uma redução da  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$  de  $9.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  para  $4.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . À semelhança do isómero 3,4-difluorobenzonitrilo, a interação  $F\cdots F$  predomina no isómero 3,4-difluoroanilina.

**Tabela 8.19.** Entalpias de reação, no estado gasoso, à  $T = 298.15 \text{ K}$  dos isómeros 2,6-difluoroanilina<sup>[13]</sup> e 3,4-difluoroanilina<sup>[13]</sup>.

Composto	$\frac{\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}}{\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$			
	Reação (A)	Reação (B)	Reação (C)	Reação (D)
2,6-Difluoroanilina	$9.9 \pm 2.6$	$4.7 \pm 2.4$	$1.5 \pm 2.5$	$-3.7 \pm 3.5$
3,4-Difluoroanilina	$23.7 \pm 2.7$	$3.0 \pm 2.4$	$26.1 \pm 3.0$	$5.4 \pm 3.5$

Substituindo os átomos de flúor por átomos de cloro, observa-se uma uniformização do papel das interações, no estado gasoso. Atendendo às  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$  dos diclorobenzonitrilos nas diferentes reações hipotéticas, a interação  $CN\cdots Cl$  é a interação predominante nos isómeros diclorados, no estado gasoso, sendo mesmo exclusiva no caso dos isómeros 2,5-diclorobenzonitrilo e 2,6-diclorobenzonitrilo.

Estudos realizados por Ribeiro da Silva *et al.*<sup>[53,54]</sup> permitiram avaliar o efeito energético das interações entre os dois átomos de cloro e entre cada átomo de cloro e os respetivos grupos funcionais ( $-NH_2$  e  $-NO_2$ ), no estado gasoso, aplicando as reações hipotéticas, apresentadas na figura 8.29, substituindo o átomo de flúor por cloro e o grupo amina pelo grupo nitro, no caso dos isómeros derivados do nitrobenzeno. As entalpias de cada reação, apresentadas na tabela 8.20, resultam da combinação das entalpias de formação, no estado gasoso, a  $T = 298.15 \text{ K}$ , apresentadas no anexo I.

**Tabela 8.20.** Entalpias de reação, no estado gasoso, a  $T = 298.15$  K dos isómeros diclorados da anilina <sup>[53]</sup> e do nitrobenzeno <sup>[54]</sup>.

Composto	$\frac{\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{exp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$			
	Reação (A)	Reação (B)	Reação (C)	Reação (D)
2,3-Dicloroanilina	$8.1 \pm 2.5$	$-0.7 \pm 3.0$	$14.7 \pm 4.6$	$5.9 \pm 5.3$
2,4-Dicloroanilina	$6.3 \pm 2.7$	$2.0 \pm 3.2$	$6.2 \pm 4.5$	$1.9 \pm 5.2$
2,5-Dicloroanilina	$-4.2 \pm 2.7$	$-5.3 \pm 2.3$	$2.4 \pm 4.8$	$1.3 \pm 5.2$
2,6-Dicloroanilina	$-5.7 \pm 2.4$	$-10.0 \pm 2.9$	$0.5 \pm 3.7$	$-3.8 \pm 4.4$
3,4-Dicloroanilina	$12.4 \pm 2.1$	$3.6 \pm 2.7$	$12.7 \pm 4.0$	$3.9 \pm 4.7$
3,5-Dicloroanilina	$3.1 \pm 2.3$	$-1.2 \pm 2.8$	$10.1 \pm 3.4$	$5.8 \pm 4.2$
2,4-Dicloronitrobenzeno	$34.1 \pm 2.6$	$29.8 \pm 3.1$	$6.0 \pm 3.8$	$1.7 \pm 4.6$
2,5-Dicloronitrobenzeno	$33.9 \pm 3.5$	$32.8 \pm 2.4$	$5.0 \pm 4.2$	$4.3 \pm 4.6$
3,4-Dicloronitrobenzeno	$13.4 \pm 3.3$	$4.6 \pm 3.6$	$7.4 \pm 4.4$	$-1.4 \pm 5.0$
3,5-Dicloronitrobenzeno	$6.3 \pm 2.4$	$2.0 \pm 2.9$	$-0.1 \pm 2.7$	$-4.4 \pm 3.7$

Ao contrário do que se observa nos isómeros diclorados do benzonitrilo (tabela 8.17), os valores de  $\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{exp}}$  são nulos, dentro da incerteza experimental associada, quando a interação entre os dois átomos de cloro é considerada nos derivados da anilina (reação B). Os isómeros 2,5-dicloroanilina e 2,6-dicloroanilina são exceções: a  $\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{exp}}$  é praticamente nula apenas quando é considerada a interação  $\text{Cl} \cdots \text{H}-(\text{NH})$  (reação C), tal como o observado nos derivados diclorados do benzonitrilo. É de notar que a  $\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{exp}}$ , na reação (B), indica uma estabilização entálpica nos isómero 2,5-dicloroanilina e 2,6-dicloroanilina face à interação  $\text{Cl} \cdots \text{Cl}$ . Esta observação está relacionada com o efeito estereoquímico entre o átomo de cloro e o grupo amina, em posição adjacente, verificado na 2-cloroanilina (figura 8.7). Atendendo à incerteza experimental, a estabilização observada na reação (B) no isómero 2,6-dicloroanilina corresponde ao dobro da estabilização observada no 2-cloroanilina.

Os isómeros diclorados do nitrobenzeno apresentam a mesma tendência dos derivados do benzonitrilo, mostrando as  $\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{exp}}$  atérmicas na reação em que a interação  $\text{Cl} \cdots \text{O}(\text{NO})$  é considerada (reação (C)). Tal como se verificou no 2,5-diclorobenzonitrilo, a interação do cloro com o grupo funcional também tem o papel mais importante no 2,5-dicloronitrobenzeno.



## 8.2.2. Aromaticidade

### 8.2.2.1. Desvios químicos independentes dos núcleos, NICS

Os desvios químicos isotrópicos,  $\sigma_{\text{iso}}$ , e segundo o tensor  $zz$ ,  $\sigma_{zz}$ , dos derivados difluorados do benzonitrilo, apresentados na tabela 8.21, foram calculados de acordo com o método de avaliação de aromaticidade NICS, descrito na seção 7.7.2.1 do capítulo 7.

**Tabela 8.21.** Desvios químicos independentes dos núcleos (NICS) dos isómeros difluorados do benzonitrilo, medidos no centro geométrico (0 Å) e acima do plano (1 Å) do anel benzénico.

Composto	$\Delta_{\text{int}} H(\text{reac. A, g})_{\text{exp}}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\sigma_{\text{iso}}$ /ppm		$\sigma_{zz}$ /ppm	
		0 Å	1 Å	0 Å	1 Å
2,3-Difluorobenzonitrilo	47.8 ± 3.3	-11.43	-10.07	-14.16	-25.78
2,4-Difluorobenzonitrilo	18.4 ± 3.2	-11.34	-9.71	-13.89	-25.02
2,5-Difluorobenzonitrilo	29.0 ± 3.2	-11.32	-9.84	-13.85	-25.31
2,6-Difluorobenzonitrilo	28.7 ± 3.3	-11.14	-9.65	-13.52	-24.86
3,4-Difluorobenzonitrilo	38.6 ± 3.2	-11.60	-10.08	-14.34	-25.83
3,5-Difluorobenzonitrilo	25.6 ± 3.3	-11.59	-9.87	-14.60	-25.51

De acordo com os registos da tabela 8.5, nos isómeros monofluorados, a diferença entre  $\sigma_{\text{iso}}$  (0 Å) e  $\sigma_{\text{iso}}$  (1 Å) não é significativa (figura 8.11). Porém, quando o benzonitrilo apresenta dois átomos de flúor (mais eletronegativos que o grupo ciano), as correntes aromáticas são mais intensas no plano do anel do que a 1 Å acima desse plano, devido à forte componente da densidade eletrónica  $\sigma$ , resultando em valores de  $\sigma_{\text{iso}}$  (0 Å) mais negativos. Nos desvios químicos isotrópicos, medidos 1 Å acima do plano do anel,  $\sigma_{\text{iso}}$  (1 Å), o efeito da densidade eletrónica  $\sigma$  é menor, resultando em valores menos negativos, ou seja, menor aromaticidade. Este caso específico permite verificar a influência do efeito das correntes devidas à densidade eletrónica  $\sigma$  nos valores dos desvios químicos.

Como referido na seção 7.7.2.1., do capítulo 7, os desvios químicos segundo o tensor  $zz$ ,  $\sigma_{zz}$ , permitem avaliar a aromaticidade de um anel devida à densidade eletrónica  $\pi$ , reduzindo as interferências da densidade eletrónica  $\sigma$  [55]. Quando os átomos de flúor se encontram si nas posições *orto* e *para* relativamente ao grupo ciano, a capacidade dos átomos de halogéneo doarem eletrões, por efeito mesomérico, conjuga-se com a capacidade do grupo ciano de atrair eletrões, por efeito mesomérico, reduzindo a densidade eletrónica  $\pi$  no anel e, consequentemente, a aromaticidade.

A tendência dos desvios químicos  $\sigma_{zz}$  (1 Å) dos isómeros difluorados não segue a da entalpia de reação (A) da figura 8.27,  $\Delta_{\text{int}}H(\text{reac. A, g})_{\text{exp}}$ . No entanto, os isómeros que apresentam a maior instabilização (2,3-difluorobenzonitrilo e 3,4-difluorobenzonitrilo) são aqueles cujos valores dos desvios químicos indicam uma maior aromaticidade. Os desvios químicos  $\sigma_{zz}$  (1 Å) dos isómeros cujos átomos de flúor conjugam diretamente com o grupo ciano, 2,4-difluorobenzonitrilo e 2,6-difluorobenzonitrilo, indicam as aromaticidades mais baixas.

Na tabela 8.22, encontram-se reunidos os desvios químicos isotrópicos,  $\sigma_{\text{iso}}$ , e segundo o tensor  $zz$ ,  $\sigma_{zz}$ , dos isómeros do diclorobenzonitrilo. Ao contrário dos isómeros difluorados, os desvios químicos isotrópicos no plano do anel,  $\sigma_{\text{iso}}$  (0 Å), e 1 Å acima desse plano,  $\sigma_{\text{iso}}$  (1 Å), apresentam a típica tendência observada nos isómeros monohalogenados (tabela 8.5), em que os valores se tornam mais negativos para  $\sigma_{\text{iso}}$  (1 Å).

**Tabela 8.22.** Desvios químicos de núcleos independentes (NICS) dos isómeros diclorados do benzonitrilo, medidos no centro geométrico (0 Å) e acima do centro (1 Å) do anel benzénico.

Composto	$\Delta_{\text{int}}H(\text{reac. A, g})_{\text{exp}}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\sigma_{\text{iso}}$ /ppm		$\sigma_{zz}$ /ppm	
		0 Å	1 Å	0 Å	1 Å
2,3-Diclorobenzonitrilo	20.0 ± 2.9	-8.51	-9.17	-10.49	-23.98
2,4-Diclorobenzonitrilo	16.2 ± 2.9	-8.52	-8.96	-10.39	-23.33
2,5-Diclorobenzonitrilo	18.4 ± 2.9	-8.63	-9.07	-10.58	-23.57
2,6-Diclorobenzonitrilo	17.4 ± 3.0	-8.36	-8.91	-10.03	-23.28
3,4-Diclorobenzonitrilo	14.8 ± 2.9	-8.64	-9.20	-10.75	-24.00
3,5-Diclorobenzonitrilo	13.2 ± 2.9	-8.76	-9.03	-11.20	-23.78

Os desvios químicos não se correlacionam com as estabilidades entálpicas,  $\Delta_{\text{int}}H(\text{reac. A, g})_{\text{exp}}$ , tal como se verificou nos isómeros monohalogenados, reforçando a hipótese da fraca conjugação entre os substituintes nos isómeros com potencial de serem alvo de fortes efeitos estereoquímicos, como é o caso do 2,3-diclorobenzonitrilo e 3,4-diclorobenzonitrilo.

### 8.2.2.2. Modelo de Aromaticidade baseado no Oscilador Harmónico, HOMA

Os valores de HOMA e respetivos parâmetros (EN e GEO), apresentados na tabela 8.23, foram calculados de acordo com o procedimento descrito na secção 7.7.2.2., no capítulo 7.

**Tabela 8.23.** Valores de HOMA e os respetivos termos EN e GEO calculados para os isómeros difluorados do benzonitrilo.

Composto	EN	GEO	HOMA
2,3-Difluorobenzonitrilo	0.002	0.009	0.989
2,4-Difluorobenzonitrilo	0.001	0.008	0.991
2,5-Difluorobenzonitrilo	0.002	0.008	0.990
2,6-Difluorobenzonitrilo	0.002	0.008	0.990
3,4-Difluorobenzonitrilo	0.004	0.011	0.985
3,5-Difluorobenzonitrilo	0.001	0.009	0.990

De acordo com o método HOMA, o isómero menos aromático não coincide com aquele mais instável entalpicamente (2,3-difluorobenzonitrilo). A repulsão estereoquímica entre os dois átomos de flúor no isómero 3,4-difluorobenzonitrilo pode estar nas origem da distorção do anel benzénico, refletindo-se no aumento dos termos EN e GEO e, consequentemente, na redução da aromaticidade. Este método também não diferencia os restantes isómeros daquele entalpicamente mais estável (2,4-difluorobenzonitrilo).

Na tabela 8.24 encontram-se os valores de HOMA e respetivos termos EN e GEO calculados para os isómeros diclorados do benzonitrilo. Ao contrário dos isómeros difluorados, a aromaticidade, avaliada pelo HOMA, dos isómeros do diclorobenzonitrilo é condicionada pela elongação das ligações do anel benzénico, refletindo-se em valores elevados de EN. Os valores de HOMA indicam menor aromaticidade para os isómeros mais instáveis (2,3-diclorobenzonitrilo e 2,3-diclorobenzonitrilo).

**Tabela 8.24.**Valores de HOMA e os respetivos termos EN e GEO calculados para os isómeros diclorados do benzonitrilo.

Composto	EN	GEO	HOMA
2,3-Diclorobenzonitrilo	0.016	0.008	0.976
2,4-Diclorobenzonitrilo	0.009	0.008	0.983
2,5-Diclorobenzonitrilo	0.009	0.006	0.984
2,6-Diclorobenzonitrilo	0.013	0.010	0.977
3,4-Diclorobenzonitrilo	0.013	0.005	0.982
3,5-Diclorobenzonitrilo	0.009	0.003	0.988

### 8.2.2.3. Índices de aromaticidade baseados na densidade eletrónica molecular

Os índices ATI e PDI, apresentados na tabela 8.25, avaliam a aromaticidade com base na deslocalização eletrónica entre os átomos do anel benzénico, diferenciando-se na sequência de átomos utilizada.

**Tabela 8.25.**Aromaticidade avaliada por ATI e PDI dos isómeros difluorados do benzonitrilo.

Composto	$\frac{\Delta_{\text{int}} H(\text{reac. A, g})_{\text{exp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\text{ATI}}{\text{a.u.}}$	$\frac{\text{PDI}}{\text{a.u.}}$
2,3-Difluorobenzonitrilo	35.4 ± 3.3	1.124	0.0513
2,4-Difluorobenzonitrilo	6.0 ± 3.2	1.126	0.0516
2,5-Difluorobenzonitrilo	16.6 ± 3.2	1.125	0.0519
2,6-Difluorobenzonitrilo	16.3 ± 3.3	1.125	0.0517
3,4-Difluorobenzonitrilo	26.2 ± 3.2	1.124	0.0510
3,5-Difluorobenzonitrilo	13.2 ± 3.3	1.123	0.0503

A aromaticidade dos isómeros difluorobenzonitrilo, avaliados pelo método ATI, não apresenta qualquer diferenciação.

Apesar do isómero 2,5-difluorobenzonitrilo ser apontado como o mais aromático, de acordo com o método PDI, a diferenciação entre as aromaticidades, avaliada por este método, entre os isómeros 2,6-difluorobenzonitrilo e 2,4-difluorobenzonitrilo é insignificativa. Os isómeros mais instáveis entalpicamente (2,3-difluorobenzonitrilo e 3,4-difluorobenzonitrilo) apresentam baixos valores de PDI. Porém, o isómero 3,5-difluorobenzonitrilo é apontado por este método como o menos aromático dos seis isómeros.

O facto do isómero 2,4-difluorobenzonitrilo pertencer ao grupo dos isómeros com maior aromaticidade por um método que considera a deslocalização eletrónica entre carbonos adjacentes do anel benzénico (ATI) e o mesmo isómero ser considerado o terceiro isómero mais aromático quando se aplica um método que avalia a aromaticidade pela deslocalização eletrónica entre carbonos em posição *para* entre si (PDI), indica que o movimento dos eletrões neste isómero se dá preferencialmente pelas orbitais  $\pi$  das ligações C–C. Esta hipótese é suportada pelos desvios químicos  $\sigma_{zz}$  (1 Å), apresentados na tabela 8.22, em que lhe é atribuído o valor menos negativo, indicando a maior conjugação entre substituintes e, como tal, o isómero 2,4-difluorobenzonitrilo apresenta a menor instabilidade entálpica.

A fraca conjugação do isómero 3,5-difluorobenzonitrilo é refletida nos índices de aromaticidade ATI e PDI, bem como nos valores de NICS (tabela 8.22). Como foi referido, o desvio químico  $\sigma_{iso}$  (0 Å) sofre fortes interferências da deslocalização eletrónica  $\sigma$  e  $\pi$ , e o facto de ser o mais negativo para este isómero, indica a fraca conjugação entre os substituintes, o que é favorável entalpicamente dado os átomos de flúor não conjugarem diretamente com o grupo ciano, em posição *meta*.

Na tabela 8.26, encontram-se resumidos os valores de aromaticidade dos isómeros diclorobenzonitrilos, avaliada pelos métodos ATI e PDI, onde não é observado uma diferenciação pronunciada na aromaticidade.

**Tabela 8.26.** Aromaticidade avaliada por ATI e PDI dos isómeros diclorados do benzonitrilo.

Composto	$\Delta_{int}H(\text{reac. A, g})_{exp}$ kJ · mol <sup>-1</sup>	ATI a.u.	PDI a.u.
2,3-Diclorobenzonitrilo	20.0 ± 2.9	1.130	0.0505
2,4-Diclorobenzonitrilo	16.2 ± 2.9	1.131	0.0504
2,5-Diclorobenzonitrilo	18.4 ± 2.9	1.131	0.0507
2,6-Diclorobenzonitrilo	17.4 ± 3.0	1.131	0.0504
3,4-Diclorobenzonitrilo	14.8 ± 2.9	1.130	0.0505
3,5-Diclorobenzonitrilo	13.2 ± 2.9	1.130	0.0504

### 8.2.3. Entropia e simetria dos isómeros 2,6-diclorobenzonitrilo e 3,5-diclorobenzonitrilo

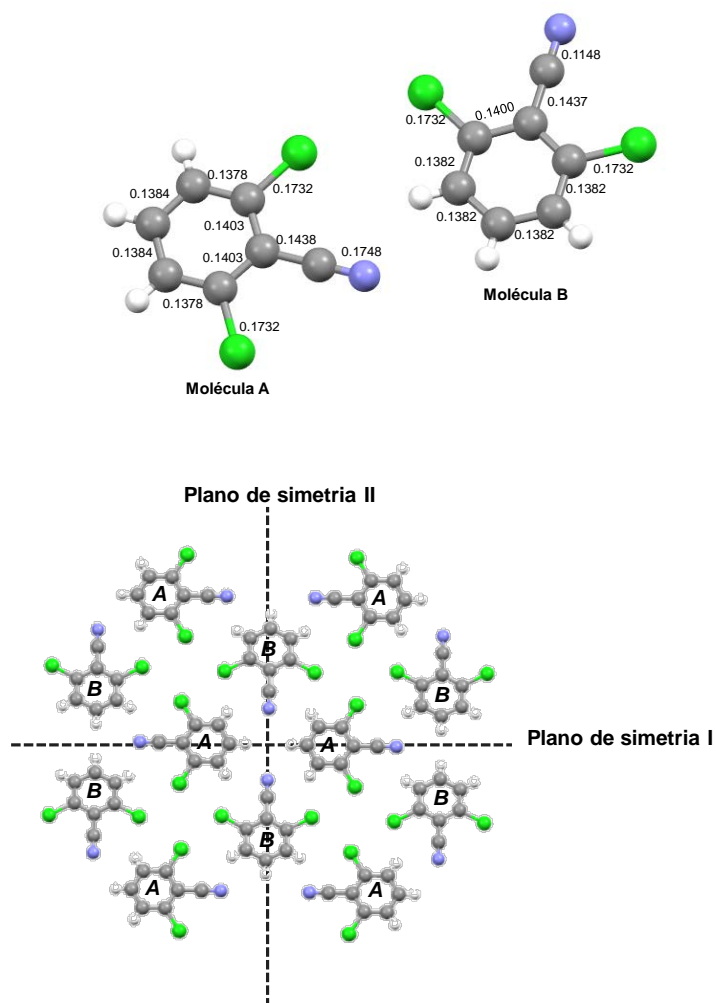
Os isómeros diclorados com maior simetria, 2,6-diclorobenzonitrilo e 3,5-diclorobenzonitrilo, apresentam os menores valores de entropia de sublimação (tabela 4.8, capítulo 4), à semelhança do observado nos isómeros monohalogenados. No caso do 4-clorobenzonitrilo, o valor da entropia, sem a contribuição da simetria, aumentava para o valor do isómero não-simétrico, o 3-clorobenzonitrilo, como foi referido na secção 8.1.6.1..

No isómero 3,5-diclorobenzonitrilo, retirando a contribuição da simetria,  $R\ln(\sigma_{\text{sim}} = 2)$ , a sua entropia molar de sublimação padrão aumenta de  $167.1 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  para  $172.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , um valor inferior aos isómeros não-simétricos (variam entre  $180 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  a  $190 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), o que significa que poderá existir um efeito adicional à simetria.

O mesmo sucede para o isómero 2,6-diclorobenzonitrilo: retirando a contribuição da simetria da molécula,  $R\ln(\sigma_{\text{sim}} = 2)$ , a entropia de sublimação do aumenta de  $175.2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  para  $181.0 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

A estrutura cristalográfica do isómero 2,6-diclorobenzonitrilo <sup>[56]</sup> (figura 8.30), revela a existência de duas moléculas cristalograficamente independentes, com comprimentos de ligação diferentes. Ao contrário do isómero 2-clorobenzonitrilo (não-simétrico), onde são detetadas conversões das próprias moléculas <sup>[36]</sup> (figura 8.22), a malha cristalina da célula unitária do isómero simétrico 2,6-diclorobenzonitrilo apresenta dois planos de simetria (em baixo na figura 8.30, a tracejado).

No entanto, também existe uma contribuição associada à operação de simetria dos dois planos, cujo número de simetria é  $\sigma_{\text{sim}} = 2 \times 2$ . Considerando todas as contribuições referidas,  $R\ln(\sigma_{\text{sim}} = 2 \times 2 \times 2)$ , a entropia de sublimação deste isómero aumenta para  $192.5 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , um valor semelhante ao isómero não-simétrico 2,4-diclorobenzonitrilo ( $190.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ).



**Figura 8.30.** Duas moléculas cristalograficamente independentes (em cima) de 2,6-diclorobenzonitrilo presentes na célula unitária do cristal (em baixo). <sup>[56]</sup>. Os comprimentos de ligação encontram-se em nanómetros.

### 8.3. Isómeros do Dinitrobenzonitrilo

#### 8.3.1 Entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso

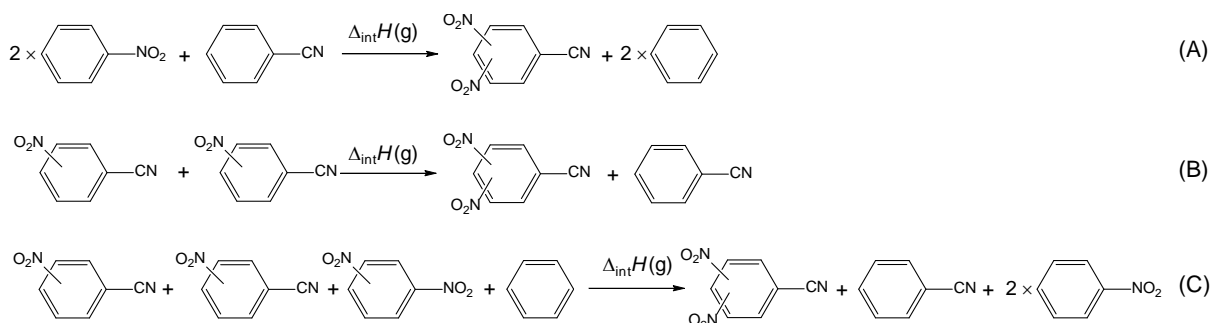
As entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso,  $\Delta_f H_m^\circ(g)$ , dos isómeros do dinitrobenzonitrilo são apresentadas na tabela 8.27, juntamente com as entalpias molares de formação padrão, no estado condensado,  $\Delta_f H_m^\circ(cr)$ , obtidas por calorimetria de combustão em bomba estática, e as entalpias molares de sublimação padrão,  $\Delta_{cr}^g H_m^\circ$ , derivadas a partir das pressões de vapor medidas pelo método de efusão de Knudsen.

O carácter explosivo do isómero 2,6-dinitrobenzonitrilo impediu a obtenção de  $\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})$  (seção 3.4.2.1., capítulo 3) e, consequentemente, o cálculo da entalpia molar de formação padrão, no estado gasoso.

**Tabela 8.27.** Entalpias molares de formação padrão ( $p^\circ = 0.1 \text{ MPa}$ ), a  $T = 298.15 \text{ K}$  dos isómeros dinitrobenzonitrilo estudados.

Composto	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{cr})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{cr}}^g H_m^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_f H_m^\circ(\text{g})}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
2,4-Dinitrobenzonitrilo (cr)	$117.6 \pm 1.5$	$114.1 \pm 0.6$	$231.7 \pm 1.6$
3,4-Dinitrobenzonitrilo (cr)	$138.9 \pm 2.3$	$107.3 \pm 0.5$	$246.2 \pm 2.4$
3,5-Dinitrobenzonitrilo (cr)	$102.6 \pm 1.5$	$103.3 \pm 0.6$	$205.6 \pm 1.6$

As equações químicas apresentadas na figura 8.31 permitem avaliar a contribuição entálpica associada à interação entre os dois grupos nitro e o grupo ciano, nas diferentes posições, no estado gasoso. As correspondentes entalpias das reações,  $\Delta_{\text{int}} H(\text{g})_{\text{exp}}$ , apresentadas na tabela 8.28, foram calculadas através das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, das espécies intervenientes, determinadas experimentalmente.



**Figura 8.31.** Reações isodésmicas usadas para analisar os resultados dos isómeros do dinitrobenzonitrilo, no estado gasoso.



**Tabela 8.28.** Entalpias de interação entre os substituintes, no estado gasoso, a  $T = 298.15$  K, determinadas experimental e computacionalmente, dos isómeros dinitrados do benzonitrilo.

Composto	$\frac{\Delta_{\text{int}}H(\text{g})_{\text{exp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{int}}H(\text{g})_{\text{comp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$			
		G3	G3B3(MP2)	MP2/6-31+G(d,p)	
Reação (A)					
2,4-Dinitrobenzonitrilo	$46.7 \pm 2.8$	51.0 [-4.3]	50.2 [-3.5]	49.8 [-3.1]	
3,4-Dinitrobenzonitrilo	$61.1 \pm 3.3$	63.6 [-2.5]	64.0 [-2.9]	58.5 [2.6]	
3,5-Dinitrobenzonitrilo	$20.9 \pm 2.8$	35.0 [-14.1]	34.0 [-13.1]	43.3 [-22.4]	
Reação (B)					
2,4-Dinitrobenzonitrilo	$16.2 \pm 5.9$	10.2 [6.4]	10.4 [6.2]	12.6 [-4.0]	
3,4-Dinitrobenzonitrilo	$34.8 \pm 5.8$	40.6 [-5.8]	42.1 [-7.3]	31.9 [2.9]	
3,5-Dinitrobenzonitrilo	$3.5 \pm 5.6$	11.6 [-8.1]	11.1 [-7.6]	12.3 [-8.8]	
Reação (C)					
2,4-Dinitrobenzonitrilo	$15.2 \pm 6.2$	-2.7 [17.9]	-2.3 [17.5]	-2.0 [17.2]	
3,4-Dinitrobenzonitrilo	$3.1 \pm 6.1$	-2.9 [5.7]	-2.3 [5.4]	-7.3 [10.4]	
3,5-Dinitrobenzonitrilo	$2.1 \pm 5.9$	-1.3 [3.4]	-1.6 [3.7]	-2.3 [4.4]	

A diminuição da capacidade de atrair densidade eletrónica por efeito indutivo e mesomérico dos três substituintes do benzeno, nos derivados nitrados do benzonitrilo, resulta no facto de não poderem conjugar e retirarem a densidade eletrónica do anel benzénico, podendo estar na razão para instabilização entálpica refletida pelos valores da  $\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{exp}}$  da reação (A) (figura 8.31), para todos os isómeros, estudados neste trabalho. Porém, o isómero 3,4-dinitrobenzonitrilo apresenta a maior instabilidade dos três isómeros estudados devido à interação repulsiva entre os dois grupos nitro adjacentes. O valor de  $\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{exp}}$  da reação (C) suporta esta hipótese quando se considera a repulsão entre os dois grupos nitro no 1,2-dinitrobenzonitrilo, a entalpia de reação torna-se nula.

O isómero 3,5-dinitrobenzonitrilo é o menos instável, dado não apresentar qualquer repulsão estereoquímica entre substituintes. Embora apresente uma instabilização de  $20.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , conforme avaliado pela reação (A), quando se considera a interação entre cada grupo nitro com o grupo ciano (3-nitrobenzonitrilo), a entalpia da reação (B) torna-se praticamente nula. A interação entre os dois grupos nitro em posição *meta*, não representa um impacto significativo na estabilização entálpica, sendo a  $\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{exp}}$  da reação (C) semelhante à reação (B).

Considerando a interação entre cada grupo nitro com o grupo ciano (reação B) e a interação entre os dois grupos nitros (reação C), o isómero 2,4-dinitrobenzonitrilo continua a apresentar uma instabilização de  $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Os resultados obtidos recorrendo aos métodos computacionais aplicados neste sistema químico são apresentados na tabela 8.44, em que os métodos G3 e G3MP2B3 preveem valores de  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{comp}}$  semelhantes. As entalpias de reação,  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{comp}}$ , determinadas a partir das entalpia de formação estimadas computacionalmente, estão concordantes com as  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$ , atendendo às incertezas experimentais, na reação (B).

### 8.3.2 Aromaticidade

A aromaticidade dos isómeros 2,4-dinitrobenzonitrilo, 3,4-dinitrobenzonitrilo e 3,5-dinitrobenzonitrilo foi avaliada por quatro índices baseados nas correntes magnéticas (NICS), na densidade eletrónica molecular (ATI e PDI), na geometria molecular (HOMA).

Os desvios químicos apresentados na tabela 8.29 mostram o mesmo comportamento observado nos isómeros difluorados (tabela 8.21). A natureza eletrónica dos três substituintes (fortes atraidores de eletrões por efeitos indutivo) é responsável pelas intensas correntes aromáticas no plano do anel devidas à deslocalização eletrónica  $\sigma$ , refletindo-se em valores  $\sigma_{\text{iso}}$  (0 Å) mais negativos do que  $\sigma_{\text{iso}}$  (1 Å), dado que neste último a interferência da densidade eletrónica  $\sigma$  é menor.

**Tabela 8.29.** Desvios químicos de núcleos independentes (NICS) dos isómeros dinitrobenzonitrilo, medidos no centro geométrico (0 Å) e um Å acima do centro (1 Å) do anel benzénico.

Composto	$\sigma_{\text{iso}}$ /ppm		$\sigma_{\text{zz}}$ /ppm	
	0 Å	1 Å	0 Å	1 Å
2,4-Dinitrobenzonitrilo	-10.39	-9.91	-11.98	-24.64
3,4-Dinitrobenzonitrilo	-10.83	-9.68	-13.31	-24.58
3,5-Dinitrobenzonitrilo	-10.24	-9.95	-11.50	-24.62

Os desvios químicos  $\sigma_{\text{zz}}$  (1 Å) indicam o isómero 3,4-dinitrobenzonitrilo como o menos aromático, bem como os métodos ATI e PDI (tabela 8.30), seguindo a tendência da estabilidade entálpica observada na  $\Delta_{\text{int}}H(\text{reac. A, g})_{\text{exp}}$ . No entanto, o método HOMA descreve o isómero 2,4-dinitrobenzonitrilo como o menos aromático.

**Tabela 8.30.** Índices de aromaticidade baseados na densidade eletrónica molecular (PDI e ATI) e na geometria dos isómeros dinitrado estudados neste trabalho (HOMA).

Composto	ATI a.u.	PDI a.u.	HOMA		
			GEO	EN	HOMA
2,4-Dinitrobenzonitrilo	1.129	0.0512	0.012	0.021	0.967
3,4-Dinitrobenzonitrilo	1.127	0.0506	0.008	0.021	0.971
3,5-Dinitrobenzonitrilo	1.135	0.0549	0.008	0.013	0.979

Apesar destes desacordos, todos os métodos indicam o isómero entalpicamente menos instável (3,5-dinitrobenzonitrilo) como o mais aromático. A fraca competição pela densidade eletrónica entre os dois grupos nitro e o grupo ciano reflete-se na diminuição da instabilidade entálpica e na redução da densidade eletrónica no anel (valores de aromaticidade mais altos).

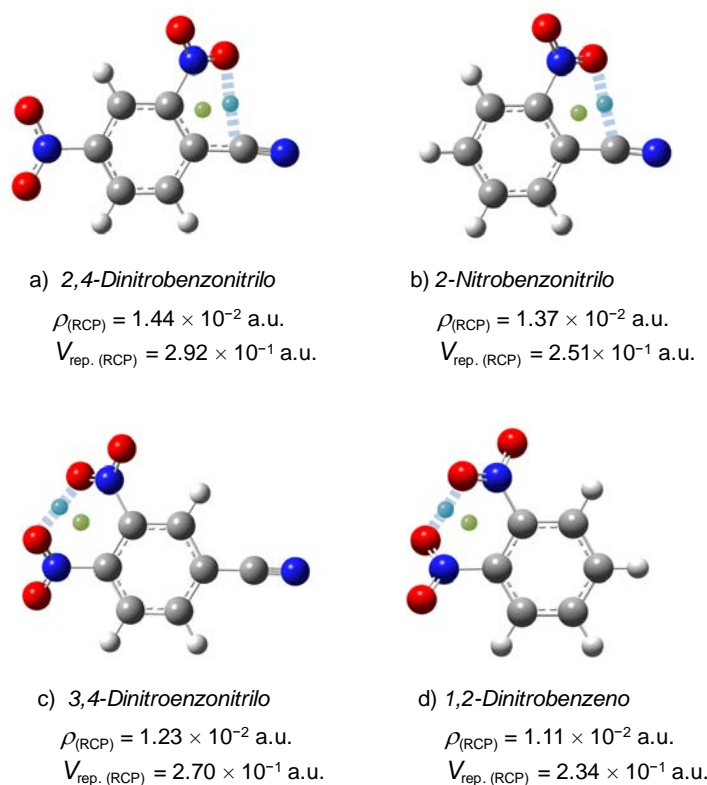
### 8.3.3 Interações intramoleculares $\text{NO}_2 \cdots \text{NO}_2$ e $\text{CN} \cdots \text{NO}_2$ , no estado gasoso, avaliadas pela teoria de Bader

A interação entre dois substituintes situados em posições adjacentes nos isómeros 2,4-dinitrobenzonitrilo e 3,4-dinitrobenzonitrilo foi avaliada através da teoria de Átomos em Moléculas (do inglês *Atoms In Molecules*), de Bader <sup>[57]</sup>.

Na figura 8.32, os pontos críticos de ligação, BCP (sigla do inglês, *bond critical points*), encontram-se a azul entre os grupos nitro e ciano no isómero 2,4-dinitrobenzonitrilo, e entre os dois grupos nitro no isómero 3,4-dinitrobenzonitrilo. Os pontos críticos do anel, RCP (sigla do inglês *ring critical point*), formados entre grupos funcionais estão representados com círculos verdes.

Apesar do 2,4-dinitrobenzonitrilo possuir um ponto crítico entre o oxigénio do grupo nitro e o carbono do grupo ciano, e o 3,4-dinitrobenzonitrilo também possuir um ponto crítico entre os átomos de oxigénio de cada grupo nitro, é observada uma instabilização entálpica, refletida pela  $\Delta_{\text{int}}H(\text{reac. A, g})_{\text{exp}}$ , contrariando a teoria de Bader <sup>[57]</sup>, que considera que a existência de um ponto crítico de ligação entre dois átomos como uma interação local estabilizadora.

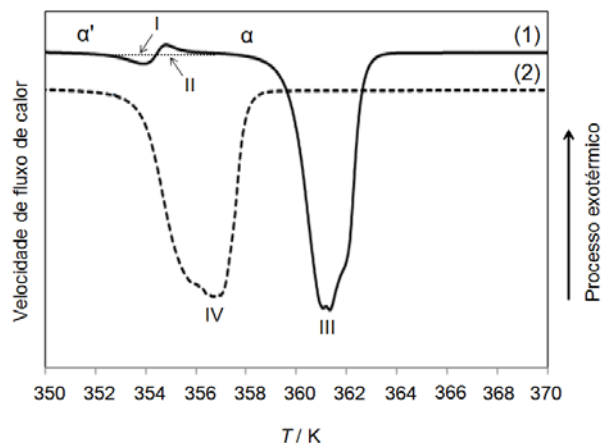
Comparando as interações entre substituintes em posições adjacentes do 2,4-dinitrobenzonitrilo com o 2-nitrobenzonitrilo e do 3,4-dinitrobenzonitrilo com o 1,2-dinitrobenzeno (figura 8.32) é possível verificar que a repulsão eletrónica do RCP dos isómeros do dinitrobenzonitrilo é maior do que nas moléculas que contêm apenas os substituintes envolvidos na interação.



**Figura 8.32.** Densidade eletrônica,  $\rho_{(\text{RCP})}$ , e a contribuição repulsiva,  $V_{\text{rep. (RCP)}}$ , no ponto crítico do anel, RCP, (a verde) dos compostos 2,4-dinitrobenzonitrilo, 2-nitrobenzonitrilo, 3,4-dinitrobenzonitrilo e 1,2-dinitrobenzeno.

#### 8.3.4. Interações intermoleculares dos isómeros do dinitrobenzonitrilo

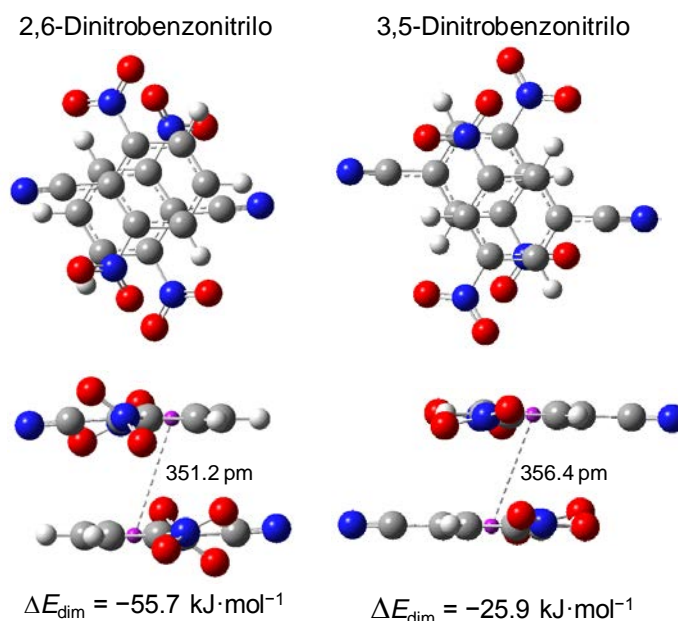
A análise térmica por calorimetria diferencial de varrimento dos isómeros 2,4-dinitrobenzonitrilo e 2,6-dinitrobenzonitrilo e 3,5-dinitrobenzonitrilo (seção 6.6.3.1., do capítulo 6) não indica quaisquer transformações antes do pico de fusão. No isómero 3,4-dinitrobenzonitrilo foi observada uma transição monotrópica (picos I e II) antes do pico da fusão (transição III), como se encontra representada na figura 8.33. O pico endotérmico da transição, pico I, surge a  $T = 354.0 \text{ K}$ , seguido de um pico exotérmico, pico II, a  $T = 355.8 \text{ K}$ .



**Figura 8.33.** Termograma do 3,4-dinitrobenzonitrilo: 1- amostra de composto sublimado; 2- amostra (1) reaquecida.

Após o reaquecimento das mesmas amostras, apenas se observou um pico endotérmico (pico IV) a uma temperatura inferior à observada no pico de fusão (pico III), a  $T = 356.2$  K. Esta transformação IV pode ser indicativa de um processo de decomposição com a temperatura.

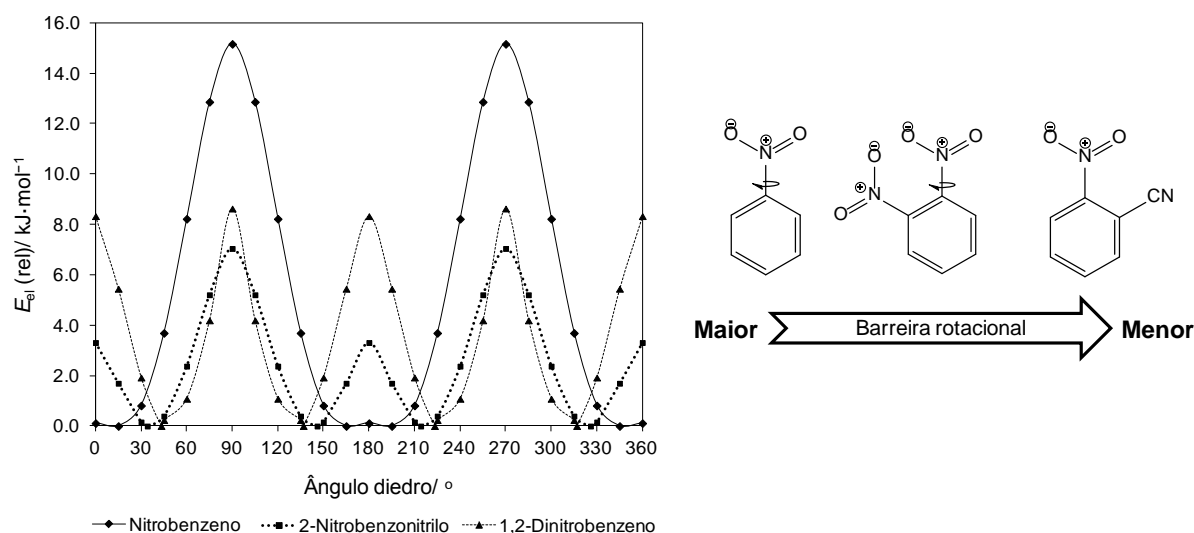
De acordo com os valores das entalpias molares de sublimação padrão, apresentadas na tabela 4.18 (Capítulo 4), o isômero 3,5-dinitrobenzonitrilo apresenta as interações intermoleculares mais fracas, no cristal, dos quatro isômeros estudados, enquanto o isômero 2,6-dinitrobenzonitrilo apresenta as interações intermoleculares mais fortes. Analisando outros derivados aromáticos com três substituintes em posição adjacente <sup>[58-60]</sup>, seria de prever que, devido às interações estereoquímicas, o 2,6-dinitrobenzonitrilo apresentasse o menor valor de entalpia molar de sublimação padrão. Uma hipótese que permite explicar este resultado é que a fraca conjugação entre substituintes no 3,5-dinitrobenzonitrilo, detetada pela conservação da aromaticidade do anel (seção 8.3.2.), não favorece as interações intermoleculares no cristal, entre moléculas sobrepostas, de acordo com as conclusões verificadas por Bloom e Wheeler <sup>[61]</sup>. Isto é suportado pela energia de dimerização mais favorável no 3,5-dinitrobenzonitrilo do que no 2,6-dinitrobenzonitrilo (figura 8.34). Por outro lado, a disposição dos substituintes no 2,6-dinitrobenzonitrilo permite que o dímero adote uma conformação em que os substituintes de cada molécula estejam mais afastados. Desta forma, diminui a repulsão eletrostática e aumenta a proximidade entre os dois anéis, maximizando as interações  $\pi \cdots \pi$ .



**Figura 8.34.** Representação dos dímeros do 2,6- e 3,5-dinitrobenzonitrilo otimizados com o nível de teoria M06-2X/6-31+G(d,p), distância entre os centróides dos anéis de cada molécula e energias de dimerização calculadas com o nível de teoria M06-2X/aug-cc-pVTZ e corrigidas com *counterpoise*.

### 8.3.5. Influência das rotações internas do grupo nitro na entropia de sublimação.

A grandeza da energia associada à rotação interna do grupo nitro nos derivados do nitrobenzeno, apresentados na figura 8.35, indica que o nitrobenzeno apresenta uma maior barreira rotacional, enquanto a menor barreira rotacional é observada no 2-nitrobenzonitrilo. Ao contrário dos compostos 2-nitrobenzonitrilo e 1,2-dinitrobenzeno, o nitrobenzeno não apresenta qualquer interação estereoquímica, favorecendo a conjugação do grupo nitro com o anel benzênico. Como consequência, a ligação  $C_{\text{anel}}-\text{N}(\text{O})_2$  é fortalecida, sendo necessário uma maior quantidade de energia para rodar o grupo nitro, aumentando a barreira rotacional comparativamente aos restantes dois derivados.



**Figura 8.35.** Energia da rotação interna dos grupos nitro nas moléculas do nitrobenzeno, 2-nitrobenzonitrilo e 1,2-dinitrobenzeno.

Com base nas barreiras rotacionais dos grupos nitro nos isómeros do dinitrobenzonitrilo, é possível prever a seguinte tendência da energia associada ao movimento do grupo nitro nos isómeros estudados:

$$3,5\text{-dinitrobenzonitrilo} > 2,4\text{-dinitrobenzonitrilo} > 3,4\text{-dinitrobenzonitrilo} > 2,6\text{-dinitrobenzonitrilo} \quad (8.1)$$

Vários estudos <sup>[62,63]</sup> provaram que uma barreira rotacional elevada está relacionada com a diminuição da entropia vibracional associada a essa rotação, na fase gasosa e, como consequência, diminui a entropia de sublimação. Com base neste princípio, a entropia devido à rotação do grupo nitro nos isómeros do dinitrobenzonitrilo prevista, (8.2), deveria de seguir a tendência da respetiva entropia de sublimação (tabela 4.18, capítulo 4).

$$2,6\text{-dinitrobenzonitrilo} > 3,4\text{-dinitrobenzonitrilo} > 2,4\text{-dinitrobenzonitrilo} > 3,5\text{-dinitrobenzonitrilo} \quad (8.2)$$

Contudo experimentalmente, o isómero 3,4-dinitrobenzonitrilo apresenta uma entropia de sublimação inferior ao isómero 2,4-dinitrobenzonitrilo, ao contrário do que estava previsto de acordo com a rotação interna dos dois grupos nitro. A explicação pode estar na rotação acoplada dos grupos nitro, na fase gasosa, diminuindo a entropia vibracional nessa mesma fase.

## 8.4. Isómeros do Diidroxibenzonitrilo

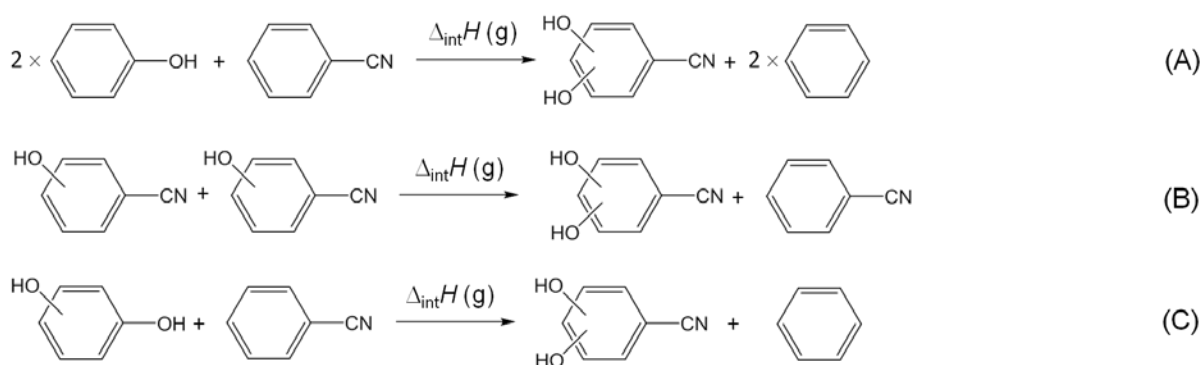
### 8.4.1. Entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso

Na tabela 8.31 encontram-se reunidas as entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso,  $\Delta_f H_m^\circ(g)$ , dos isómeros do diidroxibenzonitrilo, juntamente com as entalpias molares de formação padrão, no estado condensado,  $\Delta_f H_m^\circ(cr)$ , obtidas por calorimetria de combustão em bomba estática, e as entalpias molares de sublimação padrão,  $\Delta_{cr}^g H_m^\circ$ , derivadas a partir das pressões de vapor medidas pelo método de efusão de Knudsen.

**Tabela 8.31.** Entalpias molares de formação padrão ( $p^\circ = 0.1$  MPa), a  $T = 298.15$  K, dos isómeros do diidroxibenzonitrilo estudados.

Composto	$-\frac{\Delta_f H_m^\circ(cr)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{cr}^g H_m^\circ}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$-\frac{\Delta_f H_m^\circ(g)}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$
3,4-Diidroxibenzonitrilo (cr)	$252.0 \pm 1.8$	$116.4 \pm 0.7$	$135.6 \pm 1.9$
3,5-Diidroxibenzonitrilo (cr)	$261.9 \pm 1.7$	$121.5 \pm 0.7$	$140.4 \pm 1.8$

A estabilidade entálpica associada à interação entre os substituintes é avaliada através da entalpia das equações químicas apresentadas na figura 8.36, em que, nos reagentes, a reação (A) não considera qualquer interação entre os três substituintes, a reação (B) considera a interação entre cada grupo hidroxilo com o grupo ciano e a reação (C) inclui apenas a interação entre os dois grupos hidroxilos.



**Figura 8.36.** Reações isodésmicas representativas da formação dos isómeros diidroxibenzonitrilo, no estado gasoso.

As entalpias de reação são calculadas a partir das entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, determinadas experimentalmente,  $\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{exp}}$ , e determinadas por dois métodos computacionais (G3MP2B3 e MP2/6-31+G(d,p)),  $\Delta_{\text{int}} H(g)_{\text{comp}}$ . A tabela

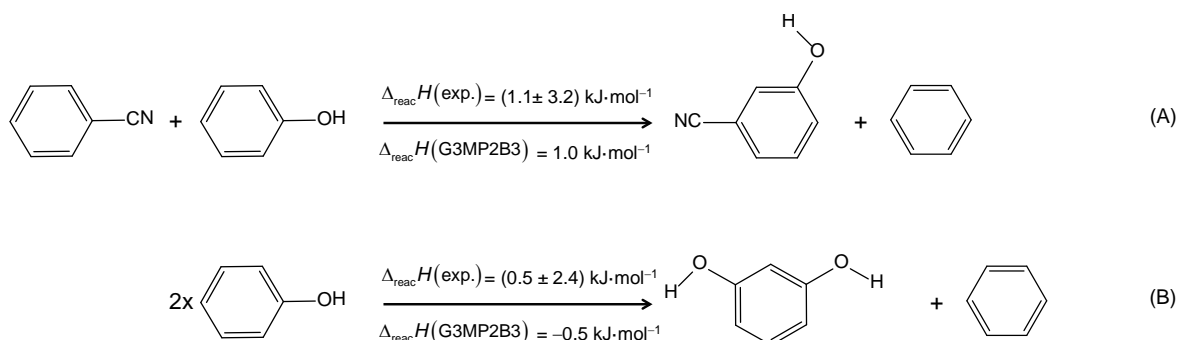


8.32 reúne os valores calculados das entalpias das três reações, em que entre parêntesis se encontra a diferença entre  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$  e  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{comp}}$ .

**Tabela 8.32.** Entalpias de interação entre os grupo hidroxilo e o grupo ciano, no estado gasoso a  $T = 298.15$  K, determinadas experimental e computacionalmente, dos isómeros diidroxibenzonitrilo.

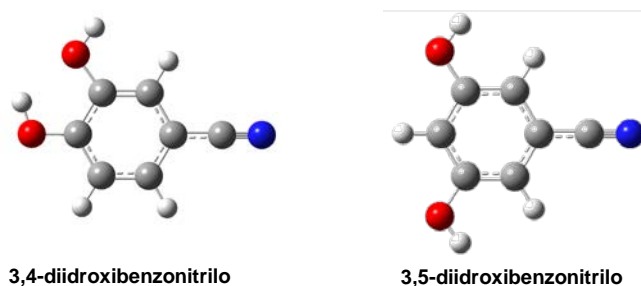
Composto	$\frac{\Delta_{\text{int}}H(\text{g})_{\text{exp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta_{\text{int}}H(\text{g})_{\text{comp}}}{\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$	
		G3MP2B3	MP2/6-31+G(d,p)
Reação (A)			
3,4-Diidroxibenzonitrilo	$6.7 \pm 3.1$	-3.8 [10.5]	-11.6 [18.3]
3,5-Diidroxibenzonitrilo	$1.9 \pm 3.0$	1.5 [0.4]	-2.2 [4.1]
Reação (B)			
3,4-Diidroxibenzonitrilo	$7.2 \pm 4.3$	-2.9 [10.1]	-5.2 [12.4]
3,5-Diidroxibenzonitrilo	$-0.3 \pm 4.1$	-0.6 [0.3]	3.4 [-3.7]
Reação (C)			
3,4-Diidroxibenzonitrilo	$-1.7 \pm 3.5$	-1.8 [0.1]	-1.9 [0.2]
3,5-Diidroxibenzonitrilo	$1.4 \pm 3.5$	2.0 [-0.6]	0.4 [1.0]

O isómero 3,5-diidroxibenzonitrilo mantém o mesmo comportamento, mostrando valores de  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$  atérmicos nas três reações apresentadas na figura 8.36. Os cálculos teóricos apresentam uma boa concordância com os valores experimentais. Atendendo às entalpias das reações hipotéticas envolvendo o 3-hidroxibenzonitrilo<sup>[64]</sup> e o 1,3-diidroxibenzeno<sup>[3]</sup> (figura 8.37), os efeitos eletrônicos do grupo hidroxilo em posição *meta* ao grupo ciano não introduzem qualquer estabilização ou instabilização.



**Figura 8.37.** Reações isodésmicas representativas da formação do 3-hidroxibenzonitrilo e 1,3-diidroxibenzeno, no estado gasoso.

As conformações mais estáveis, provenientes da otimização das geometrias por G3MP2B3 e MP2/6-31+G(d,p), encontram-se representadas na figura 8.38.



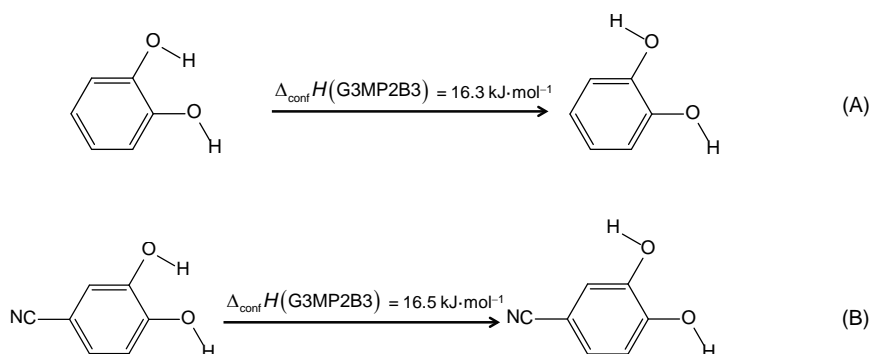
3,4-diidroxibenzonitrilo

3,5-diidroxibenzonitrilo

**Figura 8.38.** Conformações mais estáveis dos isómeros 3,4-diidroxibenzonitrilo e 3,5-diidroxibenzonitrilo.

Quando a interação entre os dois grupos hidroxilos, em posição adjacente entre si, não é considerada, a  $\Delta_{\text{int}}H(g)_{\text{exp}}$  do 3,4-diidroxibenzonitrilo mostra uma instabilização de, aproximadamente,  $7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

Vários estudos <sup>[65-68]</sup>, provaram a existência de uma ligação intramolecular entre os dois grupos hidroxilos, entre o hidrogénio de um dos grupos com o oxigénio do grupo OH em posição adjacente. A contribuição energética desta ligação intramolecular pode ser avaliada através da entalpia da conformação *cis* e *trans*, determinada por métodos computacionais, como se encontra representado na figura 8.39.

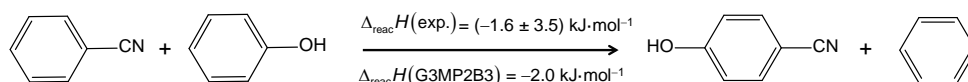


**Figura 8.39.** Método *cis-trans* aplicado no 1,2-diidroxibenzeno e 3,4-diidroxibenzonitrilo, avaliado pelo método computacional G3MP2B3.

A interação intramolecular do isómero 3,4-diidroxibenzonitrilo apresenta uma contribuição de  $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , um valor idêntico ao observado no 1,2-diidroxibenzeno. Contudo, este método tem o inconveniente de ser influenciado pelas contribuições estereoquímicas entre os pares de eletrões não-partilhados dos dois oxigénios, quando os dois grupos hidroxilos se encontram em posição *trans*, bem como pela conjugação entre os substituintes <sup>[69]</sup>. Uma alternativa ao método *cis-trans* é a aplicação da reação isodésmica da

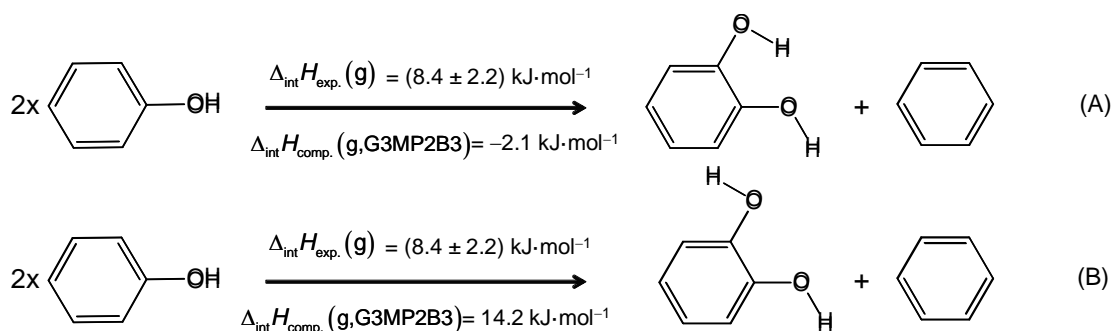
formação do isómero do diidroxibenzonitrilo a partir dos isómeros do hidroxibenzonitrilo (reação (B) da figura 8.36), removendo a contribuição devido à conjugação entre os grupos hidroxilo e ciano.

Os efeitos eletrônicos associados à conjugação nas moléculas 3-hidroxibenzonitrilo (figura 8.37) e 4-hidroxibenzonitrilo (figura 8.40) não refletem qualquer estabilização ou instabilização entálpica. Contudo, quando presentes no isómero 3,4-diidroxibenzonitrilo apresentam uma instabilização de  $(7.2 \pm 4.3) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .



**Figura 8.40.** Reação isodésmica representativas da formação do 4-hidroxibenzonitrilo, no estado gasoso.

Descartando os efeitos eletrônicos entre os grupos hidroxilo e ciano, a instabilização observada no isómero 3,4-diidroxibenzonitrilo poderá ser consequência do efeito desestabilizador da repulsão estereoquímica dos dois grupos. As reações apresentadas na figura 8.41 avaliam os efeitos eletrônicos do isómero 1,2-diidroxibenzeno e suportam a hipótese avançada para a instabilização observada no isómero 3,4-diidroxibenzonitrilo.



**Figura 8.41.** Reações isodésmicas, representativas da formação do 1,2-diidroxibenzeno, no estado gasoso.

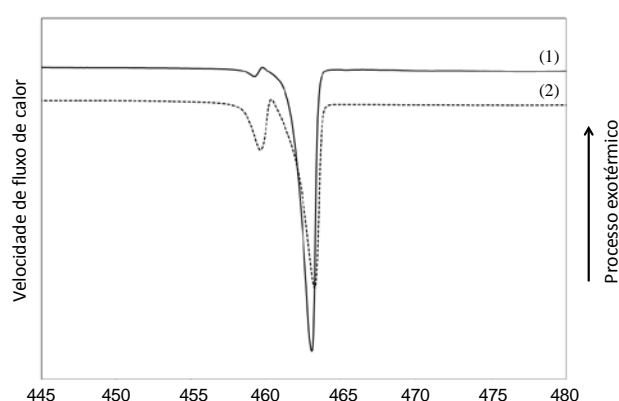
Atendendo ao  $\Delta_{\text{int}}H(\text{g})_{\text{exp}}$  determinado a partir dos valores experimentais, apresentados no anexo I, de entalpias molares de formação, no estado gasoso, o conjunto dos efeitos eletrônicos e da ligação intramolecular observados em 1,2-diidroxibenzeno apresentam um efeito desestabilizador de  $(8.4 \pm 2.2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , o que significa que a contribuição energética dos efeitos eletrônicos e repulsivos dos dois isómeros hidroxilos

pode sobrepor-se ao efeito estabilizador da ligação intramolecular observada entre os dois hidroxilos. No entanto, o valor calculado teoricamente por G3MP2B3,  $\Delta_{\text{int}}H_{\text{comp.}}(\text{g}, \text{G3MP2B3})$ , na conformação cujos grupos hidroxilos estão orientados favoravelmente para estabelecer a ligação intramolecular, não se encontra concordante com  $\Delta_{\text{int}}H(\text{g})_{\text{exp}}$  (reação (A) da figura 8.41). O valor  $\Delta_{\text{int}}H_{\text{comp.}}(\text{g}, \text{G3MP2B3})$  aproxima-se do  $\Delta_{\text{int}}H(\text{g})_{\text{exp}}$  para o 1,2-diidroxibenzeno quando é utilizada a conformação *trans* (reação (B) da figura 8.41), refletindo as contribuições estereoquímicas entre os pares de elétrons não-partilhados dos dois oxigénios dos dois grupos hidroxilos, bem como a repulsão eletrónica resultante da conjugação entre os substituintes. Contudo, esta hipótese pode ser apenas resultado da fraca previsão dos métodos computacionais da interação entre os dois grupos hidroxilos em posição *orto* nas moléculas 1,2-diidroxibenzeno e 3,4-diidroxibenzonitrilo.

#### 8.4.2. Interações intermoleculares dos isómeros do diidroxibenzonitrilo.

A entalpia molar de sublimação padrão (tabela 4.21, capítulo 4) indica interações intermoleculares mais fortes no isómero 3,5-diidroxibenzonitrilo do que no 3,4-diidroxibenzonitrilo.

Os termogramas do isómero 3,5-diidroxibenzonitrilo obtidos nas medições de calorimetria diferencial de varrimento do isómero 3,5-diidroxibenzonitrilo mostram a presença de uma transformação de fase antes do pico de fusão, como representa a figura 8.42.



**Figura 8.42.** Termograma do isómero 3,5-diidroxibenzonitrilo: 1- amostra de composto sublimado; 2- amostra (1) reaquescida.

Após o reaquecimento da amostra, termograma (2), o pico observado antes da fusão do composto aumenta, enquanto a área do pico da fusão do composto diminui. Este

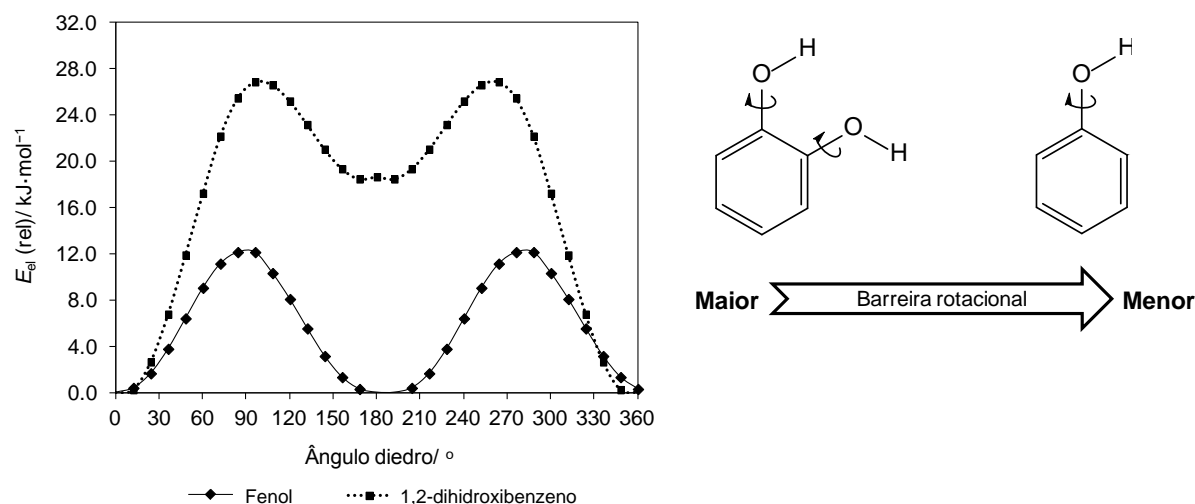
comportamento é comum em processos de decomposição. Porém, o estudo da energética deste isómero não estará comprometido, dado que o manuseamento das amostras estudadas foi realizado em atmosfera de azoto, na presença de pouca luminosidade. Os cálculos teóricos reforçam o valor da entalpia molar de formação, no estado gasoso, derivada a partir dos parâmetros experimentais, demonstrando uma boa concordância.

### 8.4.3. Influência das rotações internas do grupo hidroxilo na entropia de sublimação

As energias associadas à rotação interna dos grupos hidroxilos no fenol e no 1,2-diidroxibenzene encontram-se representadas na figura 8.43.

Os grupos hidroxilos em 1,2-diidroxibenzene apresentam uma barreira rotacional maior do que no fenol. Com base nestas barreiras rotacionais, esperar-se-ia que os grupos hidroxilos do isómero 3,4-diidroxibenzonitrilo apresentassem uma maior energia de rotação quando comparados com o isómero 3,5-diidroxibenzonitrilo. Como consequência, atendendo à relação entre a barreira rotacional e a entropia de sublimação, referida na seção 8.3.5., a entropia de sublimação do isómero 3,5-diidroxibenzonitrilo seria superior à do 3,4-diidroxibenzonitrilo.

Contudo, os valores das entropias de sublimação, derivados a partir das pressões de vapor, de ambos isómeros são idênticos (tabela 4.21, capítulo 4). Quando se retira a contribuição da simetria,  $R\ln(\sigma_{\text{sim}} = 2)$ , na entropia de sublimação do isómero 3,5-diidroxibenzonitrilo, o valor torna-se superior ao do isómero 3,4-diidroxibenzonitrilo, tal como seria previsível pela rotação dos grupos hidroxilos. Este comportamento significa que a simetria da molécula apresenta uma maior contribuição entrópica do que a rotação interna dos grupos hidroxilos.



**Figura 8.43.** Energia da rotação interna dos grupos hidroxilo nas moléculas do fenol e 1,2-diidroxibenzeno.

## Referências

- [1] A.I.M.C. Lobo Ferreira, M.A.V. Ribeiro da Silva, *J. Chem. Eng. Data* **2011**, 56, 4881-4890.
- [2] M. Mantina, A.C. Chamberlin, R. Valero, C.J. Cramer, D.G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 5806–5812.
- [3] B. Pedley, R.D. Naylor, S.P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, New York, **1986**.
- [4] T. Sato-Toshima, M. Sakiyama, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 2762-2767.
- [5] L. Pauling *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 3570-3582.
- [6] A.L. Allred *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 17, 215-221.
- [7] J. Mullay *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7271-7275.
- [8] C. Hansch, A. Leo, R. W. Taft, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 165-195.
- [9] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte, A.I.M.C. Lobo Ferreira, J.A.S.A. Oliveira, A. Cimas, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 7909-7919.
- [10] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C. Lobo Ferreira, A.R.G. Moreno, *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, 41, 109-114.
- [11] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C. Lobo Ferreira, A.F.L.O.M. Santos, I.M. Rocha, *J. Chem. Thermodyn* **2010**, 42, 169-176.
- [12] A.I.M.C. Lobo Ferreira, M.A.V. Ribeiro da Silva, *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, 59, 94-106.
- [13] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C. Lobo Ferreira, J.R.B. Gomes, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 2052-2061.
- [14] M.A.V. Ribeiro da Silva, J.R.B. Gomes, A.I.M.C.L. Ferreira, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 13356-13362.

- [15] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C. Lobo Ferreira, J.R.B. Gomes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, 79, 1852-1859.
- [16] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C. Lobo Ferreira, J.R.B. Gomes, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 422, 565-570.
- [17] T.M. Krygowski, W.P. Oziminski, M.K. Cyrański, *J. Mol. Model.* **2012**, 18, 2453-2460.
- [18] J. A. Pople *J. Chem. Phys.* **1956**, 24, 1111.
- [19] G. Merino, T. Heine, G. Seifert, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 4367-4371.
- [20] C.F.R.A.C. Lima, L.R. Gomes, L.M.N.B.F. Santos, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 10598-10603.
- [21] T.L.P. Galvão, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, M.A.V. Ribeiro da Silva, *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, 62, 186-195.
- [22] M.A.V. Ribeiro da Silva, T.L.P. Galvão, I.M. Rocha, A.F.L.O.M. Santos, *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, 54, 330-338.
- [23] T. M. Krygowsk, M. Cyranski, *Tetrahedron* **1996**, 52, 1713-1722.
- [24] J.F. Music, F.A. Matsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 5252-5256.
- [25] R.C.T. Brownlee, R.D. Topsom, *Spectroch. Acta A* **1972**, 29, 385-393.
- [26] J.P. Picardan, A.F. McKay *Can. J. Chem.* **1953** 51, 896-908.
- [27] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte, I.M. Rocha, A. Cimas *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 4312-4322.
- [28] V. Vasylyeva, K. Merz, *Cryst. Growth Des.* **2010**, 10, 4250-4255.
- [29] Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment, Aldrich Chemical Company, 2007-2008.
- [30] D. Britton, W.B. Gleason *Acta Crystallogr.* **1997**, B33, 3926-3928.
- [31] G. Fauvet, M. Massaux, R. Chevalier, *Acta Crystallogr.* **1978**, B34, 1376.
- [32] G.R. Desiraju, R.L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6757-6764-
- [33] V.R. Thalladi, H. C. Weiss, D. Blaser, R. Boese, A. Nangia, G.R. Desiraju, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8702.
- [34] G.R. Desiraju, R.L. Harlow *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6757-6764.
- [35] S. Lohani, D.J.W. Grant *Polymorphism: in the Pharmaceutical Industry*, Editor: R. Hilfiker, **2006**, John Wiley & Sons, Alemanha, (Capítulo 2).
- [36] D. Britton *Acta Cryst.C* **2007**, 63, o14-o16.
- [37] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C. Lobo Ferreira, A.F.L.O.M. Santos, I.M. Rocha *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, 42, 169-176.
- [38] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C.L. Ferreira, J.R.B. Gomes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, 79, 1852-1859.
- [39] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C.L. Ferreira, J.R.B. Gomes *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 422, 565-570.
- [40] A.F.L.O.M. Santos, M.A.V. Ribeiro da Silva, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 4939-4948.
- [41] S.E. Wheeler, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 10262-10274.

- [42] H. Li, Y. Lu, Y. Liu, X. Zhu, H. Liu, W. Zhu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 9948-9955.
- [43] S.A. Arnstein, C.D. Sherrill, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2646-2655.
- [44] F. Cozzi, R. Annunziata, M. Benaglia, K.K. Baldridge, G. Aguirre, J. Estrada, Y. Sritana-Anant, J.S. Siegel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 2686-2694.
- [45] S.E. Wheeler, A.J. McNeil, P. Müller, T.M. Swager, K.N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3304-3311.
- [46] M.O. Sinnokrot, C.D. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 7690-7697.
- [47] K. Merz, *Cryst. Growth Des.* **2006**, *6*, 1615-1619.
- [48] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C. Lobo Ferreira, A.F.L.O.M. Santos, I.M. Rocha *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *42*, 169-176
- [49] M.A.V. Ribeiro da Silva, J.M.S. Fonseca, R.P.B.M. Carvalho, M.J.S.J. Monte *J. Chem. Thermodyn.* **2005**, *37*, 271-279.
- [50] [http://reference.iucr.org/dictionary/Pseudo\\_symmetry](http://reference.iucr.org/dictionary/Pseudo_symmetry) Consultado em Maio de 2013.
- [51] D. Britton, *Acta Cryst.B* **2000**, *56*, 828-832.
- [52] P.M. Zorky, *J. Mol. Struct.* **1996**, *374*, 9-28.
- [53] M. A.V. Ribeiro da Silva, L.M.P.F. Amaral, J.R.B. Gomes *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9301-9306.
- [54] M. A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C. Lobo Ferreira, A.R.G. Moreno *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 904-910.
- [55] H. Fallah-Bagher-Shaidaei, C.S. Wannere, C. Corminboeuf, R. Puchta, P.v.R. Schleyer, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 863-866.
- [56] D. Britton, W.E. Noland, M.J. Pinnow, *Acta Cryst.B* **2000**, *56*, 822-827.
- [57] R.F.W. Bader, *Atoms in Molecules, A Quantum Theory*, International Series of Monographs in Chemistry, vol. 22, **1990**, Oxford University Press, Oxford.
- [58] M.A.V. Ribeiro da Silva, L.M.P.F. Amaral, J.R.B. Gomes *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 9301-9306.
- [59] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.D.M.C. Ribeiro da Silva, A.I.M.C. Lobo Ferreira, A.F.L.O.M. Santos, T.L.P. Galvão *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 1074-1080.
- [60] M. Colomina, P. Jimenez, M.V. Roux, C. Turrion *J. Chem. Thermodyn.* **1984**, *16*, 1121-1127.
- [61] Bloom, J.W.G.; Wheeler, S.E. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 7847-7849.
- [62] J. Pfaendtner, X. Yu, L. Broadbelt *J. Theor. Chem Account* **2007**, *118*, 881-898.
- [63] C.F.R.A.C. Lima, M.A.A. Rocha, A. Melo, L.R. Gomes, J.N. Low, L.M.N.B.F. Santos *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 11876-11888.
- [64] M.A.R. Matos, M.S. Miranda, V.M.F. Morais *Struct. Chem.* **2004**, *15*, 103-106.
- [65] C. Radom, W.A. Lathan, W.J. Hehre, J.A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 693-698
- [66] S.P. Verevkin, C. Schick, *J. Chem. Eng. Data* **2000**, *45*, 946-952.
- [67] H.G. Kjaergaard, D.L. Howard, D.P. Schofield, T.W. Robinson, S.-I. Ishiuchi, M. Fujii, *J. Phys. Chem. A*, **2002**, *106*, 258-266.



- [68] M.A. Varfolomeev, D.I. Abaidullina, A.Z. Gainutdinova, B.N. Solomonov, *Spectrochimica Acta Part A* **2010**, 77, 965–972.
- [69] I. Rozas, I. Alkorta, J. Elguero, *J. Phys. Chem. A* **2001**, 105, 10462-10467.



# CONCLUSÃO



**CAPÍTULO 9**



## 9. Conclusão

Esta dissertação intitulada de “*Estudo Experimental e Teórico da Energética de Carbonitrilos Aromáticos*” apresenta o estudo da energética de trinta compostos derivados de benzonitrilo: vinte e quatro dos quais substituídos por halogénios, quatro isómeros dinitrados e dois isómeros diidroxilados.

A combinação de várias técnicas experimentais e o uso de outras metodologias com base teórica permitiu aumentar o conhecimento da relação entre a energética destes compostos e a sua estrutura espacial e eletrónica, salientando a relação entre a eletronegatividade dos grupos funcionais, efeitos eletrónicos e a estabilização entálpica dos isómeros halogenados do benzonitrilo, da anilina e do nitrobenzeno. Esta relação foi explorada nos isómeros halogenados do benzonitrilo em termos das interações entre orbitais naturais de ligação (NBO) e aromaticidade avaliada por quatro critérios diferentes. A aplicação de reações hipotéticas permitiu avaliar a possível existência de ligações intramoleculares entre os substituintes dos derivados de benzonitrilo. A disponibilidade das estruturas cristalográficas na literatura da grande maioria dos isómeros halogenados permitiu interpretar os parâmetros termodinâmicos de transição de fase com base nas interações intermoleculares, realçando o papel das interações halogénio-halogénio e halogénio-grupo ciano no tipo de empacotamento no cristal.

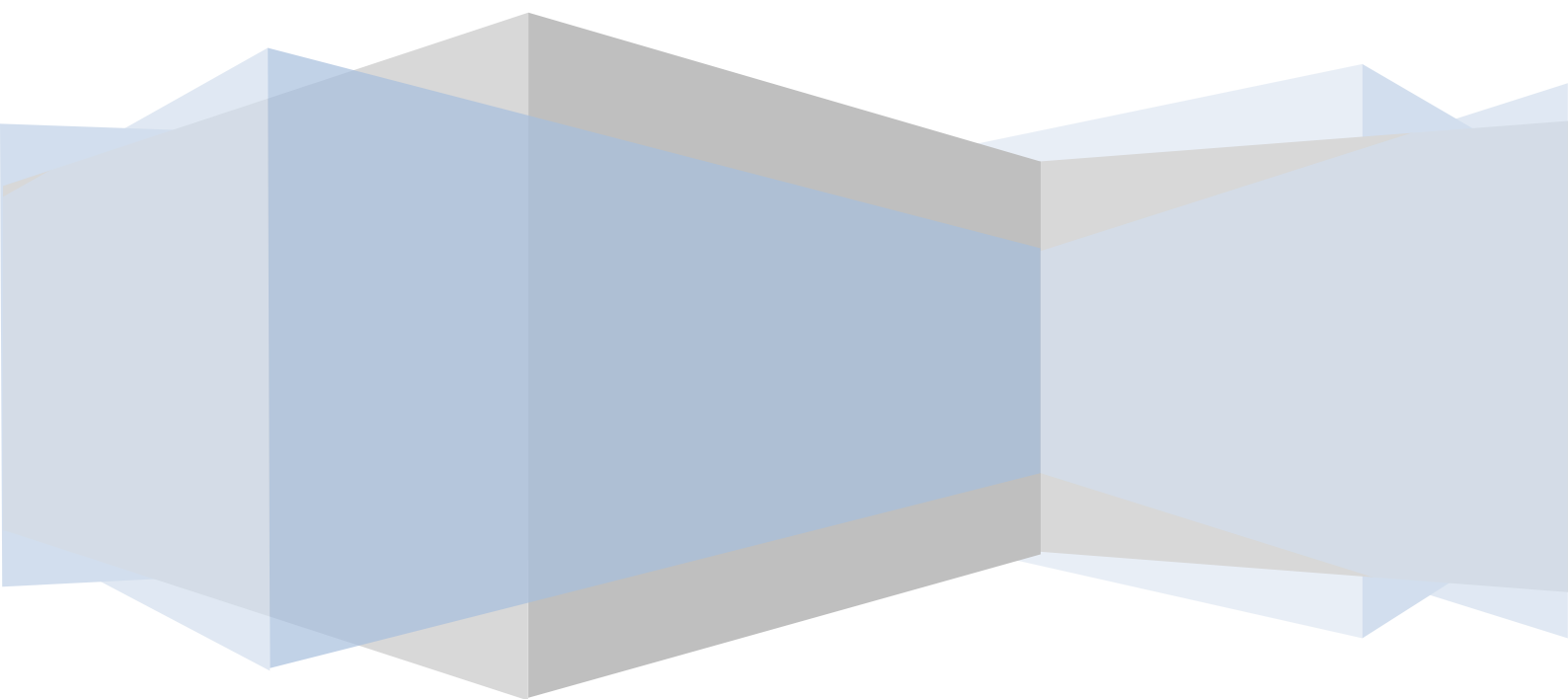
A contribuição da simetria molecular na entropia de sublimação foi analisada em todos os derivados do benzonitrilo, tendo sido encontrado casos particulares da pseudosimetria nos isómeros 2-clorobenzonitrilo e 2,6-diclorobenzonitrilo. A rotação interna dos grupos nitro e hidroxilo, nos respetivos derivados do benzonitrilo, foi relacionada com a entropia de sublimação.

O estudo da energética dos isómeros monoiodados do benzonitrilo revelou a não diferenciação *orto-meta-para* entre isómeros, tendo sido complementado com o estudo das transições eletrónicas por espectroscopia UV-Vis e a interação HOMO-LUMO.

Face às suas aplicações industriais, realçadas no capítulo 1, seria interessante continuar este estudo para os derivados poliaromáticos do benzonitrilo e derivados halogenados do nitrobenzonitrilo e das cianoanilinas.



# ANEXOS







# Anexo I

## Entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso

As entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, utilizadas no cálculo das reações hipotéticas, durante a análise e discussão dos resultados (capítulo 8), encontram-se reunidas na tabela AI.1.

**Tabela AI.1.** Entalpias molares de formação padrão, no estado gasoso, a  $T = 298.15\text{K}$

Composto	$\Delta_f H_m^\circ(\text{g})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Benzeno	$82.6 \pm 0.7$ <sup>[1]</sup>
Benzonitrilo	$215.7 \pm 2.1$ <sup>[1]</sup>
Fluorobenzeno	$-115.9 \pm 1.4$ <sup>[1]</sup>
Clorobenzeno	$52.0 \pm 1.3$ <sup>[1]</sup>
Bromobenzeno	$105.4 \pm 4.1$ <sup>[1]</sup>
Iodobenzeno	$164.9 \pm 5.1$ <sup>[1]</sup>
1,2-Difluorobenzeno	$-293.7 \pm 0.9$ <sup>[1]</sup>
1,3-Difluorobenzeno	$-309.2 \pm 1.0$ <sup>[1]</sup>
1,4-Difluorobenzeno	$-306.7 \pm 1.0$ <sup>[1]</sup>
1,2-Diclorobenzeno	$30.2 \pm 2.1$ <sup>[1]</sup>
1,3-Diclorobenzeno	$25.7 \pm 2.1$ <sup>[1]</sup>
1,4-Diclorobenzeno	$22.5 \pm 1.5$ <sup>[1]</sup>
1,2-Dicianobenzeno	$367.5 \pm 1.6$ <sup>[1,2]</sup>
1,3-Dicianobenzeno	$362.7 \pm 2.0$ <sup>[1,2]</sup>
1,4-Dicianobenzeno	$358.3 \pm 2.2$ <sup>[1,2]</sup>
Nitrobenzeno	$67.5 \pm 0.5$ <sup>[1]</sup>
2-Fluoronitrobenzeno	$-102.4 \pm 1.5$ <sup>[3]</sup>
3-Fluoronitrobenzeno	$-128.0 \pm 1.7$ <sup>[3]</sup>
4-Fluoronitrobenzeno	$-133.9 \pm 1.4$ <sup>[3]</sup>
2-Cloronitrobenzeno	$62.2 \pm 1.8$ <sup>[4]</sup>
3-Cloronitrobenzeno	$40.1 \pm 1.9$ <sup>[4]</sup>
4-Cloronitrobenzeno	$39.7 \pm 2.6$ <sup>[4]</sup>
2-Bromonitrobenzeno	$112.1 \pm 1.3$ <sup>[5]</sup>
3-Bromonitrobenzeno	$93.9 \pm 1.4$ <sup>[5]</sup>
4-Bromonitrobenzeno	$87.1 \pm 1.3$ <sup>[5]</sup>
2-Iodonitrobenzeno	$178.5 \pm 1.5$ <sup>[6]</sup>
3-Iodonitrobenzeno	$155.4 \pm 1.8$ <sup>[6]</sup>
4-Iodonitrobenzeno	$151.8 \pm 1.6$ <sup>[6]</sup>
Anilina	$87.1 \pm 1.1$ <sup>[1]</sup>
2-Fluoroanilina	$-107.2 \pm 1.4$ <sup>[7]</sup>
3-Fluoroanilina	$-115.6 \pm 1.3$ <sup>[7]</sup>
4-Fluoroanilina	$-109.6 \pm 1.6$ <sup>[7]</sup>
2-Cloroanilina	$53.4 \pm 3.1$ <sup>[8]</sup>
3-Cloroanilina	$53.0 \pm 2.8$ <sup>[8]</sup>
4-Cloroanilina	$59.7 \pm 2.3$ <sup>[8]</sup>
2-Bromoanilina	$102.5 \pm 2.3$ <sup>[9]</sup>

.../...	
3-Bromoanilina	$108.0 \pm 2.3^{[9]}$
4-Bromoanilina	$109.9 \pm 2.5^{[9]}$
2-Iodoanilina	$169.2 \pm 1.8^{[10]}$
3-Iodoanilina	$170.4 \pm 1.9^{[10]}$
4-Iodoanilina	$168.5 \pm 2.0^{[10]}$
2,6-Difluoroanilina	$-300.0 \pm 1.8^{[7]}$
3,4-Difluoroanilina	$-286.2 \pm 1.9^{[7]}$
2,3-Dicloroanilina	$34.0 \pm 1.7^{[11]}$
2,4-Dicloroanilina	$32.2 \pm 2.1^{[11]}$
2,5-Dicloroanilina	$21.7 \pm 2.0^{[11]}$
2,6-Dicloroanilina	$20.2 \pm 1.6^{[11]}$
3,4-Dicloroanilina	$38.3 \pm 1.2^{[11]}$
3,5-Dicloroanilina	$29.0 \pm 1.5^{[11]}$
2,4-Dicloronitrobenzeno	$40.4 \pm 2.1^{[12]}$
2,5-Dicloronitrobenzeno	$40.2 \pm 3.2^{[12]}$
3,4-Dicloronitrobenzeno	$19.7 \pm 2.9^{[12]}$
3,5-Dicloronitrobenzeno	$12.6 \pm 1.9^{[12]}$

## Anexo II

### Unidades e Conversões

Neste trabalho adotou-se o Sistema Internacional de Unidades (SI), estando os seus símbolos das unidades utilizadas e grandezas a que se referem, apresentados na tabela AII.1. Na tabela AII.2 encontram-se os símbolos das unidades derivadas a partir das unidades de base no Sistema Internacional (SI).

**Tabela AII.1.** Unidades do Sistema Internacional, SI, respetivos símbolos e grandezas.

Grandeza	Unidade SI	Símbolo
Comprimento	metro	m
Massa	quilograma	kg
Tempo	segundo	s
Temperatura	kelvin	K
Quantidade de substância	mole	mol

**Tabela AII.2.** Unidades derivadas do Sistema Internacional, SI, e respetivos símbolos e grandezas.

Grandeza	Unidade derivada do SI	Símbolo	Expressão em unidades de base SI
Pressão	Pascal	Pa	$\text{m}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
Energia	Joule	J	$\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$

Os valores de temperatura, expressos em graus Celsius ( $\theta/^{\circ}\text{C}$ ) foram convertidos para a escala Kelvin (K) através da seguinte relação:

$$T/\text{K} = (\theta/^{\circ}\text{C}) + 273.15 \quad (\text{AII.1})$$

Os valores de pressão, expressos em atmosferas (atm), foram convertidos para pascal (Pa), através da expressão (AII.2).

$$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} \quad (\text{AII.2})$$

Os valores de energia, expressos em calorias (cal) foram convertidos para a correspondente unidade do Sistema Internacional, o Joule (J), através da relação (AII.3), e

os valores expressos em Hartree foram convertidos em  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , de acordo com a relação (AII.4).

$$1 \text{ cal} = 4.184 \text{ J} \quad (\text{AII.3})$$

$$1 \text{ Hartree} = 2625.49963 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \quad (\text{AII.4})$$

## Referências

- [1] B. Pedley, R.D. Naylor, S.P. Kirby, *Thermochemical Data of Organic Compounds*, Chapman and Hall, New York, **1986**.
- [2] T. Sato-Toshima, M. Sakiyama, S. Seki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, 53, 2762-2767.
- [3] M.A.V. Ribeiro da Silva, M.J.S. Monte, A.I.M.C. Lobo Ferreira, J.A.S.A. Oliveira, A. Cimas, *J. Phys. Chem. B* **2010**, 114, 7909-7919.
- [4] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C. Lobo Ferreira, A.R.G. Moreno, *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, 41, 109-114.
- [5] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C. Lobo Ferreira, A.F.L.O.M. Santos, I.M. Rocha, *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, 42, 169-176.
- [6] A.I.M.C. Lobo Ferreira, M.A.V. Ribeiro da Silva, *J. Chem. Thermodyn.* **2013**, 59, 94-106.
- [7] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C. Lobo Ferreira, J.R.B. Gomes, *J. Phys. Chem. B* **2007**, 111, 2052-2061.
- [8] M.A.V. Ribeiro da Silva, J.R.B. Gomes, A.I.M.C.L. Ferreira, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 13356-13362.
- [9] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C. Lobo Ferreira, J.R.B. Gomes, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2009**, 79, 1852-1859.
- [10] M.A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C. Lobo Ferreira, J.R.B. Gomes, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, 422, 565-570.
- [11] M. A.V. Ribeiro da Silva, L.M.P.F. Amaral, J.R.B. Gomes *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 9301-9306.
- [12] M. A.V. Ribeiro da Silva, A.I.M.C. Lobo Ferreira, A.R.G. Moreno *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, 41, 904-910.

